

SUR L'EMPLOI DU SALINOMETRE AUSTRALIEN DU C.S.I.R.O.

par

Henri ROTSCHI

Maître de recherches à l'O.R.S.T.O.M.
Océanographe à l'Institut Français d'Océanie

I - INTRODUCTION

Après une étude statistique sur la précision des méthodes titrimétriques utilisées pour la détermination de la chlorinité de l'eau de mer, STRICKLAND (1957)* signale que quelle que soit la technique employée, la précision maximum que l'on peut obtenir dans ce type d'analyses est de l'ordre de $\pm \frac{0,023}{n \frac{1}{2}}$ au niveau de probabilité 0,05, n étant le nombre de déterminations faites sur le même échantillon.

Au cours de la croisière "Boussole" (3 novembre - 3 décembre 1958) de l'"Orsom III", navire de recherches de l'Institut Français d'Océanie, 37 stations ont été occupées avec prélèvement à chaque station de 12 échantillons d'eau à des niveaux différents pour études chimiques. Les salinités ont été déterminées à bord, avec un pont de salinité du C.S.I.R.O. (HAMON 1956); elles ont été ensuite déterminées à terre par la méthode KNUDSEN puis chaque échantillon fut mesuré successivement sur chacun des deux ponts du C.S.I.R.O. que possède le laboratoire.

L'on a ainsi disposé, pour chaque échantillon, de quatre déterminations différentes de la salinité, l'une par la méthode de KNUDSEN, les trois autres par une méthode physique avec deux appareils, utilisés tantôt dans les mêmes conditions de température, tantôt dans des conditions différentes.

La comparaison statistique des résultats obtenus peut donc fournir d'utiles renseignements d'une part sur la fidélité des ponts de mesure, d'autre part sur leur précision comparée à celle de la méthode de KNUDSEN telle qu'elle

* Voir la bibliographie en fin d'article.

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 11582

est pratiquée à l'Institut Français d'Océanie, ou telle qu'elle a été adaptée par STRICKLAND qui distingue deux méthodes différentes dont chacune a des limites de précision bien définies.

II - TECHNOLOGIE DES MESURES

A - Méthode de STRICKLAND

1) Méthode précise

La chloronité de l'échantillon est déterminée soigneusement selon la formule :

$$Cl/l (20) = V + Cb + Cs + Ct$$

dans laquelle

- V est le volume de nitrate d'argent délivré par la burette KNUDSEN de précision pour la titration de 15 cc d'eau de mer en utilisant le chromate de potassium comme indicateur; V est lu à 0,001 division de la burette près;
- Cb est la correction de calibration de la burette, de l'ordre de quelques millièmes d'unité de volume;
- Ct est la correction tenant compte de la différence de température entre la solution de nitrate d'argent et l'échantillon d'eau à analyser. Cette correction, fonction également de V, est calculée à partir de l'hypothèse que les coefficients de dilatation de l'eau de mer et de la solution de nitrate d'argent sont identiques et très faibles; elle dépasse rarement 0,025;
- Cs équivalent de la correction k dans la méthode de KNUDSEN, est la correction de titre de la solution de nitrate d'argent. Elle est calculée par une formule spéciale que donne STRICKLAND, à 0,001 près, pour chaque valeur du A de l'eau normale.

Moyennant les précautions opératoires d'usage, la précision obtenue sur des déterminations en duplicata, lorsque la correction Cs est déterminée à partir de la moyenne d'au moins dix étalonnages de la solution de nitrate d'argent est de $\pm 0,017$ o/oo au niveau de probabilité de 0,05. Si au lieu de deux déterminations n analyses sont faites sur l'échantillon étudié, la précision devient

$\pm \frac{0,023}{n \cdot 2}$ o/oo toujours au niveau de probabilité 0,05. L'écart

type de la distribution de fréquence est donc 0,012 o/oo.

Finalement il apparaît que deux échantillons dont les chlorinités déterminées par cette méthode ne diffèrent pas de plus de 0,03 o/oo ne peuvent pas être considérés comme statistiquement différents.

2) Méthode courante

Elle diffère de la précédente en ce que la titration se fait sur un volume moindre d'eau de mer, 10 cc au lieu de 15 cc, avec une solution de nitrate d'argent un peu plus concentrée, 48 g/l au lieu de 37 g/l, et avec une burette droite ordinaire graduée au 1/10 de cc et permettant d'évaluer le 1/100 de cc.

La chlorinité de l'échantillon à analyser dont la température est t° est déterminée par la formule :

$$Cl/l (t) = V + C_b + C_s$$

dans laquelle

V est le volume de nitrate d'argent délivré par la burette, lu au 1/100 de cc, la température de la solution ne différant pas de plus de $5^\circ C$ de celle de l'eau de mer;

C_b est la correction de calibration de la burette;

C_s ayant la même signification que précédemment est la correction de titre de la solution de nitrate d'argent; elle est déterminée de la même manière, mais à 0,01 près à partir de la moyenne de cinq étalonnages au moins de la solution de nitrate d'argent.

Dans les conditions opératoires normales et en s'assurant que la différence de température entre la solution de nitrate d'argent et l'échantillon d'eau de mer à analyser n'excède pas $5^\circ C$, mais sans introduire de correction de température, la précision de la méthode, lorsque la chlorinité est déterminée par la moyenne de deux analyses est $\pm 0,06$ o/oo au niveau de probabilité de 0,05. Lorsque n analyses sont faites, la précision devient, toujours au niveau de probabilité 0,05 $\pm \frac{0,06}{n \cdot \frac{1}{2}}$ o/oo. L'écart type de la distribution de fréquence est donc 0,03 o/oo.

Finalement, il apparaît que deux échantillons dont les chlorinités déterminées par cette méthode ne diffèrent pas de plus de 0,12 o/oo ne peuvent pas être considérés comme statistiquement différents.

B - Méthode de KNUDSEN

La méthode de KNUDSEN telle qu'elle est pratiquée à l'Institut Français d'Océanie comprend l'emploi de burettes et de pipettes KNUDSEN de la maison RICHTER avec certificats d'étalonnage. La solution de nitrate d'argent est préparée en bonbonnes de 20 litres, stockée au laboratoire même, ainsi que les échantillons à analyser. Les températures de la solution et des échantillons sont contrôlées de manière à ce qu'une correction soit introduite en cas de trop gros écart. Les volumes sont lus sur la burette à 0,005 près, les analyses étant faites en duplicata, rejetées lorsqu'elles diffèrent de plus de 0,015 o/oo, le résultat étant pris comme la moyenne de deux déterminations.

Avec la verrerie utilisée, la correction de calibration de la burette est - 0,003. Dans les conditions opératoires décrites, la correction de température que l'on néglige est $\pm 0,005$. La correction de titre de la solution de nitrate d'argent est déterminée avec la table de KNUDSEN.

Du point de vue de l'erreur absolue faite sur la détermination du volume de nitrate d'argent délivré, cette technique opératoire se situe entre la méthode de haute précision de STRICKLAND dans laquelle toutes les corrections portent sur la troisième décimale et sa méthode standard.

C - Techniques d'emploi du pont de salinité du C.S.I.R.O.

1) Mesures à bord de l'"Orsom III"

Toutes les déterminations de salinité faites à bord le furent deux à trois heures après la fin de la station afin de permettre la mise en équilibre de température avec l'air ambiant des échantillons conservés dans les bouteilles à renversement.

Les échantillons étaient mesurés par ordre de profondeur croissante, l'échantillon de surface étant mesuré en début et en fin de série afin de vérifier la stabilité des circuits électriques. L'étalonnage de l'appareil fut vérifié également pour chaque série de mesures avec un standard préparé en laboratoire, conservé en flacons de deux litres et dont la stabilité fut vérifiée par comparaison avec de l'eau normale à l'ouverture du flacon, à mi-flacon et en fin de flacon.

2) Mesures au laboratoire

Deux appareils installés en série, dont celui qui fut utilisé à bord, servirent à la détermination de la salinité après titrage KNUDSEN.

Les échantillons en équilibre de température avec l'air ambiant étaient passés successivement dans la cuve de mesure de chacun des deux appareils; pour chaque station, l'échantillon de surface était mesuré une seconde fois en fin de série afin de vérifier la stabilité des circuits électriques.

Les deux appareils étaient étalonnés au début, au milieu et en fin de série avec une eau standard préparée en laboratoire dont la salinité était vérifiée régulièrement par comparaison avec de l'eau normale.

III - RESULTATS COMPARES DES DIFFERENTES METHODES

A - Précision des mesures électriques et fidélité des appareils

La précision des mesures est donnée par la comparaison des résultats obtenus avec les deux ponts utilisés dans les mêmes conditions, et en particulier avec des échantillons rigoureusement à la même température. La figure 1A (Pl.I) donne le polygone des fréquences mesurées des différences de lecture entre les deux ponts utilisés au laboratoire à terre et la courbe normale de fréquence calculée à partir des données d'observations qui figurent dans le tableau 1.

La variance de cette distribution est 0,0001974 d'où l'on tire l'écart type : 0,014.

L'équation de la courbe de fréquence exprimée en pourcentage s'écrit :

$$Y = 28,5 e^{-1625 x^2}$$

La figure 1B (Pl.I) donne la variation de la précision des mesures en fonction du niveau de probabilité.

Si S_0 est la valeur absolue de la salinité à mesurer, S_1 la salinité mesurée au premier pont et S_2 la salinité mesurée au deuxième pont, avec les erreurs respectives e_1 et e_2 , on a :

$$S_1 - S_0 = e_1 \qquad S_2 - S_0 = e_2 \qquad \text{et } S_1 - S_2 = e_1 - e_2$$

Il est facile de démontrer (TERAMOTO 1958) que si les fréquences de distributions de e_1 et e_2 sont identiques et se rapprochent de la même courbe normale, ce qui est théoriquement le cas, $e_1 - e_2$ sera aussi représenté par une courbe normale qui, si les fréquences sont exprimées en pourcentage prendra la forme :

$$Y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$$

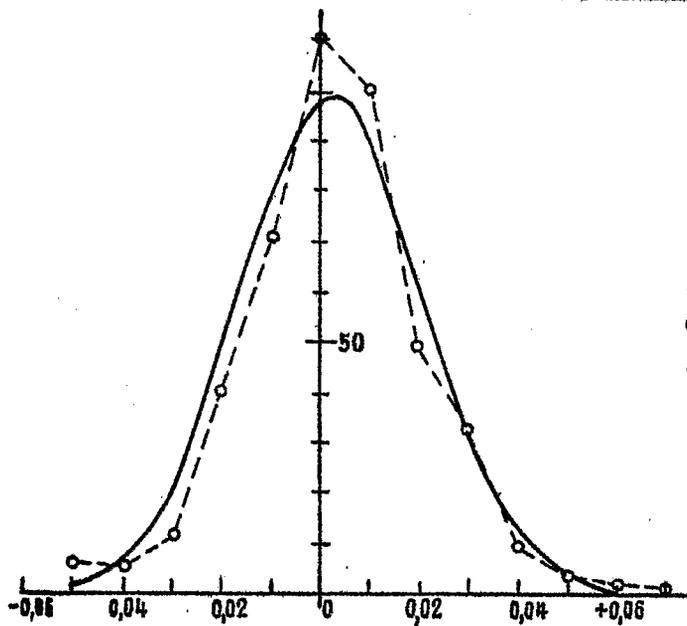


Figure 3. *Polygone de fréquence.
Courbe de distribution théorique.
Deux ponts différents bord-terre.*

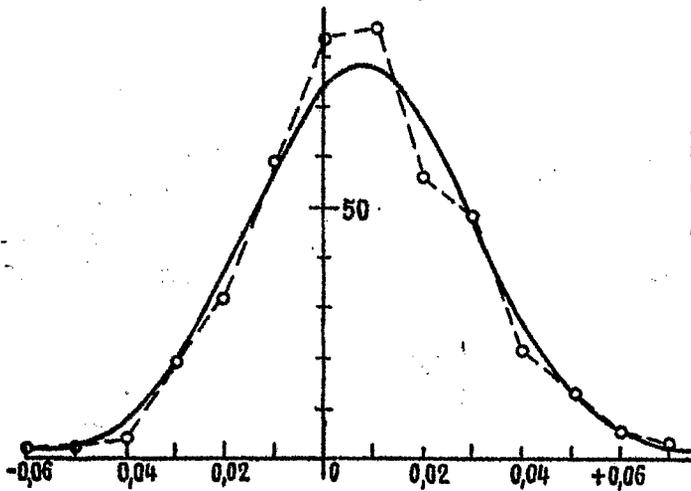


Figure 4. *Polygone de fréquence.
Courbe de distribution théorique.
Méthode de Knudsen, ponts à terre.*

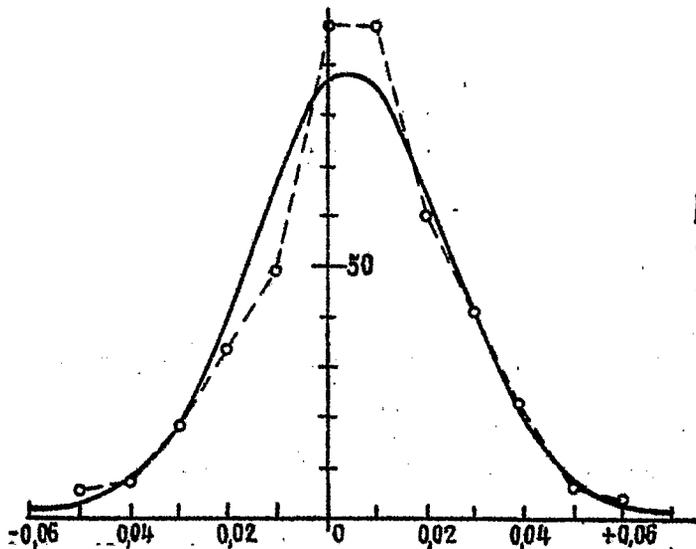


Figure 5. *Polygone de fréquence.
Courbe de distribution théorique.
Méthode de Knudsen, ponts à bord.*

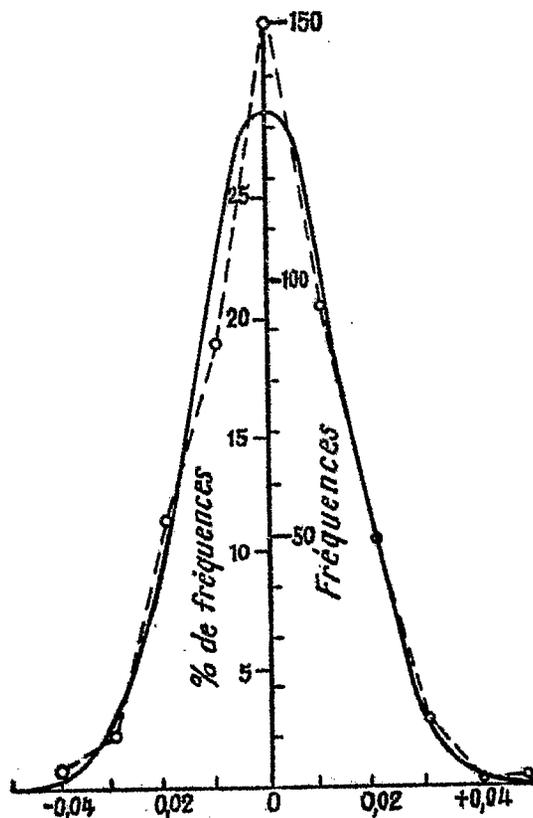


Figure 1 A
Polygone de fréquence. Courbe de distribution théorique. Différences entre les 2 ponts à terre.

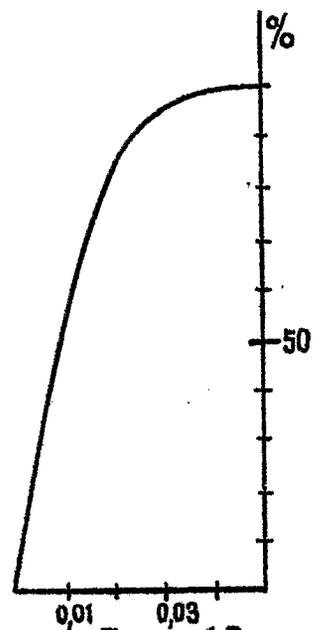


Figure 1 B
Précision en fonction du niveau de probabilité

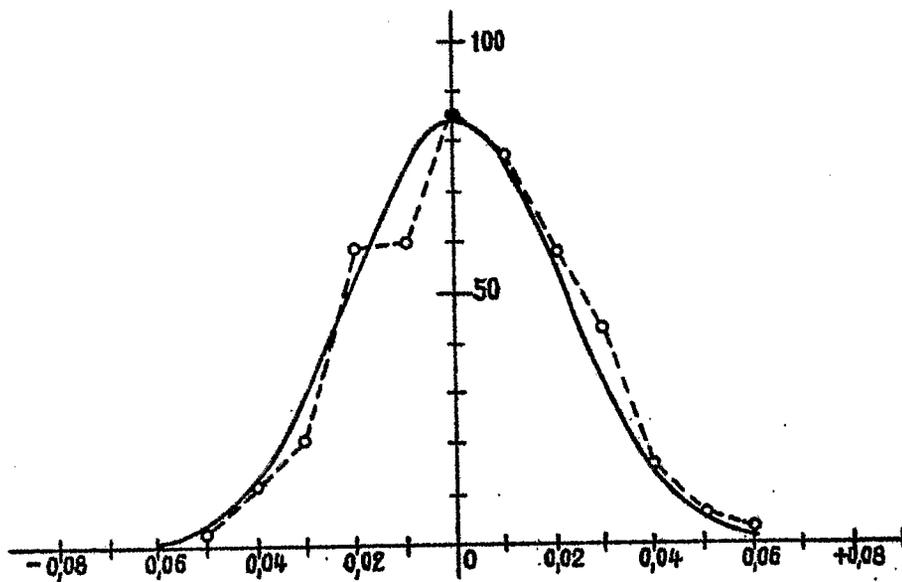


Figure 2
Polygone de fréquence. Courbe de distribution théorique. Même pont à bord et à terre.

alors que la courbe de distribution des erreurs aura la forme :

$$Y = \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 x^2}$$

avec la relation $h_1 = \sqrt{2} h$

L'équation de la courbe de fréquence des erreurs de détermination de la salinité au pont de salinité s'exprime donc sous la forme :

$$Y = 40,3 e^{-5100 x^2}$$

La variance de la distribution est donc 0,000098 et l'écart type 0,0099.

L'erreur standard dans la détermination de la salinité au pont du C.S.I.R.O., lorsque la mesure est faite en duplicata devient donc $\pm \frac{0,01}{\sqrt{2}} = 0,007$ et la précision au niveau de probabilité de 0,05 est $\pm 0,015$.

B - Ponts de salinité utilisés dans des conditions différentes

Les figures 2 (Pl.I) et 3 (Pl.II) donnent en courbes pointillées les polygones de fréquences des différences de lecture entre le même pont utilisé à bord et à terre (Tableau 2) dans des conditions de températures différentes pour la figure 2 et entre deux ponts différents (Tableau 3), l'un utilisé à bord et l'autre à terre pour la figure 3, et en traits pleins les courbes de fréquences calculées pour les mêmes différences.

Les variances de chacune des deux distributions sont respectivement 0,000456 et 0,000335, les écarts types correspondants prenant les valeurs 0,021 et 0,018.

Il apparaît donc dans les deux cas que des échantillons mesurés dans les conditions décrites précédemment ne peuvent pas être considérés comme statistiquement différents si les salinités mesurées diffèrent de moins de 0,04 o/oo.

C - Différence entre la méthode de KNUDSEN et les mesures de salinité à terre

La figure 4 (Pl.II) donne en pointillé le polygone de fréquence des différences observées dans la détermination de la salinité par les deux méthodes et

dans les conditions indiquées ci-dessus, alors que la courbe en traits pleins donne la distribution normale calculée. Les données expérimentales figurent dans le tableau 4.

La variance de la distribution est 0,00048775, l'écart type étant 0,022.

La salinité à terre est la moyenne de deux mesures, la différence entre ces deux mesures ayant une distribution de fréquence dont la variance est 0,000197, la variance de la distribution des erreurs dans la méthode de KNUDSEN telle qu'elle est pratiquée au laboratoire est 0,000290 et l'écart type 0,01701.

Au niveau de probabilité 0,05, la précision obtenue avec des analyses en duplicata, par la méthode de KNUDSEN est donc $\pm 0,024$ o/oo.

D - Différence entre la méthode de KNUDSEN et les mesures de salinité à bord

La figure 5 (Pl.II) donne en pointillé le polygone de fréquence des différences observées entre les deux méthodes et en traits pleins la courbe de la distribution théorique normale. Les données expérimentales figurent dans le tableau 5.

La variance de la distribution est 0,0004124 et l'écart type 0,02031.

L'on retrouve dans ce cas pour la variance de la distribution des erreurs dans la méthode de KNUDSEN, la valeur de 0,000298 et un écart type de 0,0172, mêmes valeurs que celles trouvées précédemment.

Remarque :

Il est à signaler que la moyenne des écarts dans les quatre derniers cas étudiés n'est pas 0,00 mais 0,002 dans la figure 2, 0,002 dans la figure 3, 0,008 dans la figure 4 et 0,005 dans la figure 5 (Pl.I et II).

Il existe donc une erreur systématique dans une série de mesures.

Nous avons signalé qu'il n'avait pas été tenu compte dans la méthode de KNUDSEN de la correction de température. Celle-ci est de l'ordre de 0,005, qui ajoutée à la correction de volume 0,003 donne les 0,008 de la différence entre la méthode de KNUDSEN et les déterminations de salinité à terre. D'autre part, une série de déterminations de salinité à bord peut avoir été entachée d'une erreur systématique positive, ce qui expliquerait les moyennes positives des écarts entre les lectures de salinité à bord et à terre.

IV - CONCLUSIONS

Au niveau de probabilité 0,05, les précisions obtenues dans les différentes méthodes utilisées à l'Institut Français d'Océanie pour la détermination de la chlorinité de l'eau de mer sont les suivantes : $\pm 0,024$ o/oo par la méthode de KNUDSEN, $\pm 0,015$ o/oo au pont de salinité sur des échantillons à la même température, les déterminations étant faites en duplicata. Pour des méthodes similaires, STRICKLAND donne les chiffres respectifs de $\pm 0,017$ o/oo et $\pm 0,004$ o/oo.

Il apparaît donc, que compte tenu d'un certain nombre de précautions élémentaires telles que la mise en équilibre thermique des échantillons, de fréquents contrôles avec des standards à la même température que celle des échantillons à mesurer, la précision obtenue dans la détermination de la salinité par la mesure de la résistivité de l'eau, même avec un appareil aussi simple que le pont de salinité du C.S.I.R.O., est supérieure à celle que l'on obtient par la méthode de KNUDSEN telle qu'elle est pratiquée dans un laboratoire d'analyse qui n'est pas équipé spécialement pour le travail de très haute précision.

V - BIBLIOGRAPHIE

B.V. HAMON (1956) : A portable temperature-Chlorinity bridge for estuarine investigations and sea water analysis.

J. Sci. Instrum. 33 : 329.

J.D.H. STRICKLAND (1957) : Standard methods of Sea water Analysis, Vol. 1.

Fish. Res. Board of Canada. Joint. Com. Ocean.

T. TERAMOTO (1958) : Depth determination in Oceanographic Observations.

Rec. Ocean. Work in Japan, Vol. 4, n° 2.

Tableau 1

Différences entre les lectures de deux ponts utilisés
dans les mêmes conditions à terre

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Différences de lecture | -0,05 | -0,04 | -0,03 | -0,02 | -0,01 | 0,00 | +0,01 | +0,02 | +0,03 | +0,04 | +0,05 |
| Fréquences | 0 | 4 | 11 | 53 | 88 | 150 | 94 | 48 | 14 | 1 | 1 |

$$\sigma^2 = 0,0001974$$

$$\sigma = 0,01405$$

Tableau 2

Différences entre les lectures du même pont utilisé à bord
pendant la croisière et à terre

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Diff. | -0,07 | -0,06 | -0,05 | -0,04 | -0,03 | -0,02 | -0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 |
| Fréq. | 1 | 0 | 4 | 13 | 22 | 59 | 60 | 85 | 77 | 58 | 43 | 15 | 7 | 2 | 0 |

$$m = 0,02$$

$$\sigma^2 = 0,000456$$

$$\sigma = 0,0213$$

Tableau 3

Différences entre les lectures de deux ponts différents utilisés
l'un à bord, l'autre à terre

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Différences | -0,05 | -0,04 | -0,03 | -0,02 | -0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 |
| Fréquences | 6 | 5 | 12 | 40 | 81 | 110 | 100 | 49 | 33 | 10 | 4 | 1 | 1 |

$$m = 0,02$$

$$\sigma^2 = 0,0003356$$

$$\sigma = 0,0018$$

Tableau 4

Différences entre la méthode de KNUDSEN et la mesure au pont à terre

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Diff. | -0,07 | -0,06 | -0,05 | -0,04 | -0,03 | -0,02 | -0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 |
| Fréq. | 0 | 2 | 3 | 4 | 19 | 31 | 59 | 82 | 85 | 55 | 48 | 21 | 17 | 5 | 2 |

$m = 0,07$

$\sigma^2 = 0,000488$

$\sigma = 0,022$

Tableau 5

Différences entre la méthode de KNUDSEN et la mesure au pont à bord

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Différences | -0,06 | -0,05 | -0,04 | -0,03 | -0,02 | -0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 |
| Fréquences | 0 | 5 | 8 | 18 | 34 | 50 | 97 | 97 | 60 | 41 | 22 | 6 | 3 |

$m = 0,05$

$\sigma^2 = 0,000412$

$\sigma = 0,021$