



## *Meeting EPIGRAM Ile de Ré les 18-20 mars 2009*

Mesures de salinité : vers un nouveau capteur.

M. Le Menn\*.

Développement réalisé par : D. Malardé\*\*, ZY Wu\*\*, P. Grosso\*\*,  
J.-L. de Bougrenet de la Tocnaye\*\*

\* Service Hydrographique et Océanographique de la Marine

\*\* TELECOM - Bretagne

# Sommaire

- 1 – Petits rappels : la salinité, qu'est-ce exactement ?
- 2 - La salinité : comment la mesurer ?
- 3 - Y a-t-il d'autres solutions pour mesurer la salinité ?
- 4 - Mise au point d'un réfractomètre.
- 5 - Principe de fonctionnement.
- 6 - Résultats préliminaires.
- 7 – Conclusion de cette étude.
- 8 – Autres perspectives.

# Petits rappels : la salinité, qu'est-ce exactement?

La salinité désigne la masse totale de substances solides dissoutes par kilogramme d'eau de mer.

La valeur de cette masse est difficile à déterminer dans la pratique.

En 1902, un protocole opératoire a été adopté par une commission internationale pour approcher la valeur de la masse de substances dissoutes.

La salinité est alors devenue : *'la masse en grammes de substances solides contenues dans un kilogramme d'eau de mer, les carbonates étant transformés en oxydes, les bromures et iodures remplacés par leur équivalent en chlorures, les matières organiques étant oxydées'*.

C'est la définition de la salinité absolue  $S_a$  qui s'exprime en g/kg.

# La salinité : comment la mesurer ?

Cependant, la définition de 1902 étant impossible à utiliser pour des mesures de routine → Adoption d'une méthode de mesure basée sur la chlorinité.

La chlorinité est définie comme étant *la masse (en g) des halogènes contenus dans un kilogramme d'eau de mer, les ions bromure et iodure étant remplacés par leurs équivalents en chlorure.*

De 1902 jusqu'à 1962 :  $S = 0,03 + 1,805 \text{ Cl}$  en ‰ où Cl = chlorinité.

En 1962 cette relation a été modifiée à partir de travaux sur la chlorinité, le rapport de conductivité, la salinité et la masse volumique.

De 1962 à 1969 :  $S = 1,806 55 \cdot \text{Cl}$ .

De 1969 à 1978 :  $S = 1,806 55 \cdot \text{Cl} + 0,328 523 \cdot \text{Ag}$  en ‰ pour éliminer les 'variations de chlorinité' liées aux progrès dans la connaissance des masses atomiques de Cl et Ag.

# La salinité : comment la mesurer ?

La réalisation de capteurs de conductivité étant rendu possible, une nouvelle définition a été adoptée en 1978, basée sur la mesure de rapports de conductivité.

La salinité d'un échantillon d'eau de mer devient alors *le rapport appelé  $K_{15}$  de la conductivité électrique de cet échantillon à la température de 15 °C et à la pression de 101325 Pa, sur celle d'une solution de chlorure de potassium (KCl) contenant 32,4356 g de KCl par kg de solution, sous les mêmes conditions de température et de pression.*

Avec cette définition, la salinité n'a plus d'unité et elle ne permet toujours pas de calculer des valeurs de salinité en g/kg : les salinités  $S$  calculées avec la '*Practical Salinity Scale*' de 1978 sont des salinités 'pratiques'.

Toutes les eaux qui ont la même conductivité ont alors la même salinité pratique  $S$ , même si leur composition et leur chlorinité sont différentes.

# La salinité : comment la mesurer ?

La PSS-78 est un moyen adéquat pour déterminer les propriétés physiques et thermodynamiques des eaux de mer, sauf que les composés non électrolytiques comme  $\text{Si(OH)}_4$ ,  $\text{NO}_3$  ou  $\text{CO}_2$  ne sont pas détectés par les capteurs de conductivité alors qu'ils influent sur les propriétés physiques des eaux de mer.

Ainsi, il a été estimé que pour  $S = 35$ , l'erreur  $S_a - S = 0,16 \text{ ‰}$  (ou g/kg)

... alors que les capteurs de conductivité peuvent avoir des résolutions de quelques 10 mS/cm,  
...et qu'il est possible de les étalonner pour avoir une incertitude sur S de 0,003 !

De plus, **que devient cette erreur en côtier lorsque la salinité est proche de 10 ou supérieure à 40 ?**

Sachant d'autant plus, que dans les modèles d'évaporation ou de précipitation, c'est la salinité absolue  $S_a$  et non la salinité pratique S qui entre en jeu...

# La salinité : comment la mesurer ?

Autre problème qui se pose : la conductivité électrique dépend à plus de 80 % de la température du milieu. De ce fait :

→ les capteurs de conductivité sont très sensibles à la température.  
C'est d'ailleurs la propriété utilisée pour les étalonner.

→ Cette propriété introduit des artéfacts dans le calcul de la salinité, en particulier dans les thermoclines saisonnières, lorsqu'il n'est pas possible d'aligner les temps de réponse des capteurs de température et de conductivité.  
L'ordre de grandeur de ces erreurs va de 0,01 à 1 sur S, comme on l'a montré dans une publication à paraître.

(voir : Mensah V., Le Menn M., Morel Y., 'Thermal mass correction for the evaluation of salinity', *J. of Atm. and O. Tech.* Vol. 26, No. 3, 665–672, March 2009)

# Y a-t-il d'autres solutions pour mesurer la salinité ?

Oui!

Il existe un moyen pour réduire les erreurs mentionnées précédemment : mesurer l'indice de réfraction de l'eau.

Millard et Seaver ont montré en 1990 qu'un calcul de masse volumique réalisé à partir d'une mesure d'indice est 4 à 5 fois plus juste que s'il est réalisé à partir d'une mesure de conductivité

En fait, l'indice de réfraction  $n$  est en relation directe avec la masse volumique à travers la relation de Lorentz – Lorenz (1881) et donc avec la salinité absolue.

En 1990, Millard et Seaver ont mis au point un algorithme qui



# Mise au point d'un réfractomètre

Pour mettre en pratique cette relation, il manque un capteur.

Une coopération lancée en 2006 entre l'école TELECOM Bretagne à travers son département d'optique, l'UMR 6082 Foton, et le SHOM, a débouché sur la mise au point d'un capteur de mesure de l'indice de réfraction de l'eau de mer.

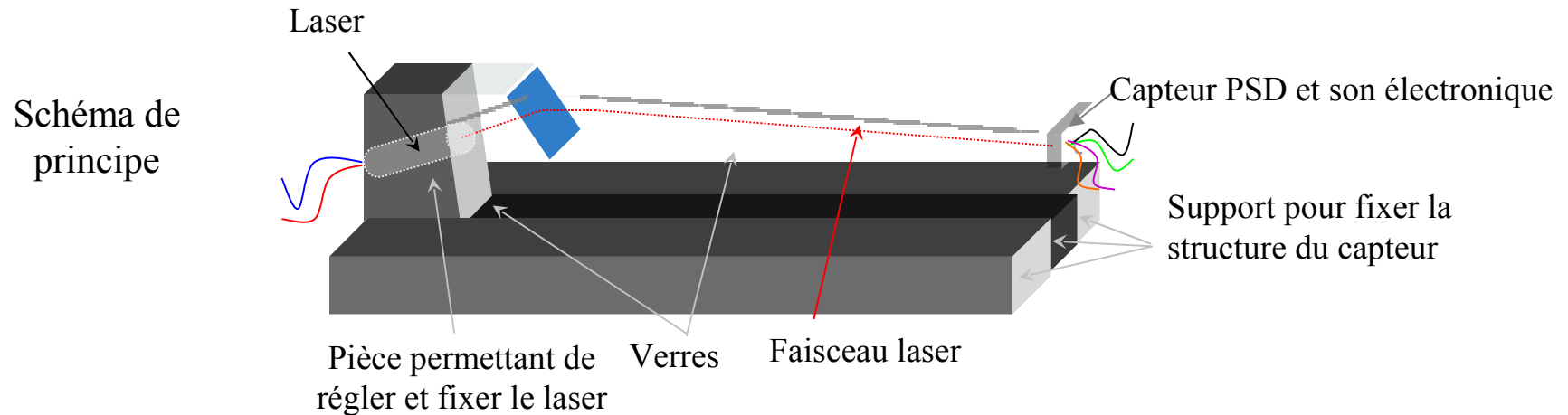
Ce capteur a été pensé pour être d'une réalisation simple et peu coûteuse.

Il a fait l'objet d'une labellisation par le pôle mer Bretagne et il est développé par une PME Lorientaise.

# Mise au point d'un réfractomètre

Le premier prototype se présente sous la forme de 2 prismes de verre dont les variations d'indice avec la température se compensent.

Un des prismes supporte une diode Laser alors que sur l'autre est fixé un capteur de position du type PSD (Position Sensitive Device) qui traduit en tension le déplacement du spot.



Brevet Européen n° PTC/EP2006/064492

# Principe de fonctionnement

L'indice de réfraction est défini comme étant le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide sur sa vitesse dans le milieu traversé.

Sa valeur est donc toujours supérieure à 1.

Elle varie entre 1,33 et 1,35 pour l'eau de mer ce qui implique de disposer d'instruments de grande résolution pour la mesurer et obtenir une résolution suffisante sur la salinité.

C'est un des défis à surmonter pour obtenir un instrument compétitif par rapport aux méthodes traditionnelles.

Le dessin du réfractomètre et le choix du PSD ont été optimisés pour répondre au mieux à cette contrainte.

# Résultats préliminaires obtenus.

La fabrication d'un prototype expérimental a permis d'obtenir des résultats en laboratoire.

Des essais en température et salinité ont été menés dans la cuve d'étalonnage du laboratoire de métrologie du SHOM



4 salinités différentes ont été testées entre 15 et 25 °C.

# Résultats préliminaires obtenus.

Les premières mesures montrent que le défi sur la résolution est en passe d'être gagné :

un filtrage adéquat des valeurs de tension permet d'obtenir pour une salinité constante de 34,253, des écarts types sur l'indice de 7 à  $9 \cdot 10^{-7}$ , pour différentes températures.

A l'inverse, si on travaille à température constante, 25 °C par exemple, cette résolution sur l'indice permet d'obtenir des écarts types de 3 à  $5 \cdot 10^{-3}$  sur la salinité.

Salinité (PSS-78)	Tension PSD (V)	Ecart type sur V	Ecart type sur la salinité
0,000	2,3879	0,0004	$3 \times 10^{-3}$
19,640	4,9432	0,0004	$3 \times 10^{-3}$
29,995	6,2206	0,0005	$4 \times 10^{-3}$
34,253	6,6674	0,0006	$5 \times 10^{-3}$

# Résultats préliminaires obtenus.

Cela n'est pas encore comparable avec la résolution que l'on peut atteindre avec les capteurs de conductivité ( $2$  à  $3 \cdot 10^{-4}$ ) mais ça permet déjà d'envisager des applications intéressantes.

De plus, compte tenu de l'inexactitude intrinsèque des mesures de  $S$  par rapport à  $S_a$ , la résolution des capteurs de conductivité n'a pas réellement de sens.

# Résultats préliminaires obtenus.

L'autre défi à relever concerne la linéarité des mesures.

But : exploiter le capteur pour réaliser des mesures absolues d'indice, afin d'améliorer les bases de données existantes et les relations indice – température – salinité - pression et longueur d'onde.

(-> publication possible à partir de mesures en bain et en caisson)

Les variations de tension obtenues pour les quatre salinités testées en fonction de la température permettent d'estimer :

$$dV/dS = 0,1268 \text{ constant à } \pm 0,0009 \text{ V/psu près (à } 1 \sigma \text{)}$$

ce qui montre une très bonne linéarité du capteur en fonction de la salinité.

Il reste à réaliser ce test sur toute la gamme des températures océaniques.

(Voir : D. Malardé, ZY Wu, P. Grosso, J.-L. de Bougrenet de la Tocnaye, M. Le Menn, 'High-resolution and compact refractometer for salinity measurements', *Meas. Sc. and Tech.*, 20, 1, 2009)

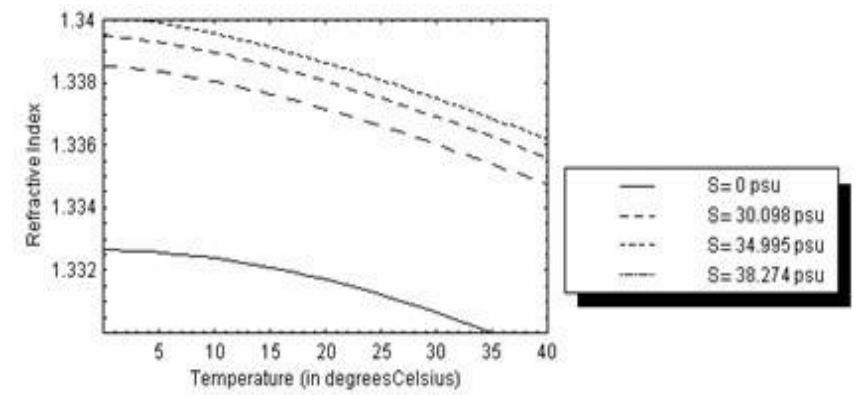
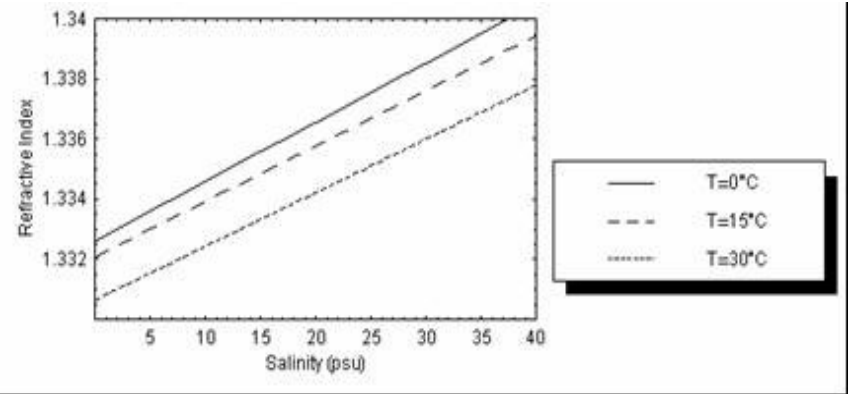
# Résultats préliminaires obtenus.

La même exploitation réalisée en température permet d'obtenir :

$$dV/dT = -0,062 \pm 0,004 \text{ V/}^\circ\text{C}$$

(à 1  $\sigma$ ).

La linéarité de la réponse en température est moins bonne car, en fait, les variations d'indice en fonction de la température ne sont pas linéaires, ce qui n'est pas le cas pour la salinité.





# Résultats préliminaires obtenus.

Par contre, ces résultats montrent une sensibilité en fonction de la salinité 2 fois plus grande que la sensibilité en température :  
 $dV/dS = 0,127$  alors que  $dV/dT = -0,062$ .

Influence de la salinité sur la réponse du capteur : 67 %.

Influence de la température sur la réponse du capteur : 33 %.

Cela montre bien l'intérêt de ce type de capteur : leur réponse est proportionnelle à la masse volumique du milieu c'est-à-dire à la masse totale de substances dissoutes, à l'inverse des capteurs de conductivité qui sont avant tout des capteurs de... température.

Conductivité dépendante à plus de 80 % de T.

D'où problèmes de temps de réponse des cellules.

Ce problème devrait être réduit avec les mesures d'indice.

# Conclusion de cette étude préliminaire :

Avec ce prototype, la preuve a été faite de :

- l'intérêt des mesures d'indice pour approcher une mesure de la salinité absolue qui est un élément essentiel pour déterminer avec exactitude les propriétés thermodynamiques de l'océan.
- la possibilité de réaliser un capteur de mesure d'indice de conception simple, ce qui est un gage de fiabilité et de moindre coût.

Il reste à développer un prototype final, qui pourra être testé en mer.

Des essais sont prévus sur MOUTON2009, mais le capteur risque de ne pas être prêt.

Il faudra trouver d'autres opportunités de Campagnes en 2010...

## Autres perspectives :

Ce travail a été lancé alors que, indépendamment, un groupe de travail, le SCOR/IAPSO n° 127 se réunit pour redéfinir les relations permettant le calcul des propriétés thermodynamiques de l'océan.

A partir de travaux de F. Millero, il propose de définir une salinité de référence :

$$S_R = (35,16504 / 35) \cdot S$$

qui permettra de corriger les salinités pratiques  $S$  mesurées et de remonter à la salinité absolue  $S_A$  par des corrections empiriques du type :

$$S_A = S_R + \delta S_A$$

où les  $\delta S_A$  sont déterminées par des analyses chimiques ponctuelles et des formules empiriques du type :

$$\delta S_A = [37,9 \cdot (\text{NTA} - 2295) + 72,8 \cdot \text{SiO}_2 + 47,7 \cdot \text{NO}_2 + 3] / 756$$

NTA = Normalized Total Alkalinity

## Autres perspectives :

Des formules de ce type ont été établies par F. Millero pour différentes régions du globe.

Les  $\delta SA$  seront aussi disponibles dans des tables fonction de la position.

Vous aurez à les utiliser dès qu'elles seront officialisées.

Cependant, comment seront prises en compte les variations locales et les variations saisonnières de composition de l'eau de mer ?

Alors que, le capteur optique est un moyen d'accéder directement et de façon précise à la valeur de  $\delta SA$ .

Cependant, il faudra le prouver par des campagnes de mesures et des publications (pour lesquelles je suis preneur d'un soutien scientifique).

Ces publications seront la clé du succès commercial du capteur.