

WINKLEX : un exercice d'inter-comparaison pour les équipes impliquées dans les mesures d'oxygène dissous acquises à partir de différentes plateformes fixes et mobiles

Laurent Coppola⁽¹⁾ et Thibaut Wagener⁽²⁾ pour le groupe WINKLEX*

⁽¹⁾ CNRS, UMR 7093, LOV, Observatoire océanologique, Villefranche-sur-Mer, France

⁽²⁾ Aix Marseille Université, CNRS/INSU, IRD, Université de Toulon, Mediterranean Institute of Oceanography (MIO), UM 110, 13288 Marseille

Le projet WINKLEX (financé par le GMMC en 2018) visait à organiser au niveau national un exercice d'inter-comparaison de mesures d'oxygène par la méthode de Winkler pour les laboratoires français impliqués dans la calibration/validation des données d'oxygène contribuant au système d'observation global des océans. Cet exercice a eu lieu du 9 au 13 Avril 2018 à Villefranche sur Mer avec la participation de 8 laboratoires.

Contexte

Le « final statement » de la conférence internationale OceanObs'09 fait l'appel suivant: «Calls on all nations and governments to commit to the implementation and international coordination of systematic global biogeochemical and biological observations, guided by the outcomes of OceanObs'09, and taking into account regional variations in ecosystems. ». L'oxygène dissous est identifié comme une « Essential Oceanic Variable » nécessitant d'être intégrée en priorité dans les systèmes d'observations.

Une variable importante

L'étude de la dynamique du contenu en oxygène dissous océanique contribue à mieux comprendre le fonctionnement biogéochimique des océans et prévoir son évolution :

- Désoxygénation de l'océan
- Estimation de l'efficacité de la pompe biologique de carbone
- Estimation indirecte des paramètres du système des carbonates et des concentrations en sels nutritifs
- Estimation et prévision des événements d'anoxie et hypoxie

Une variable mesurée

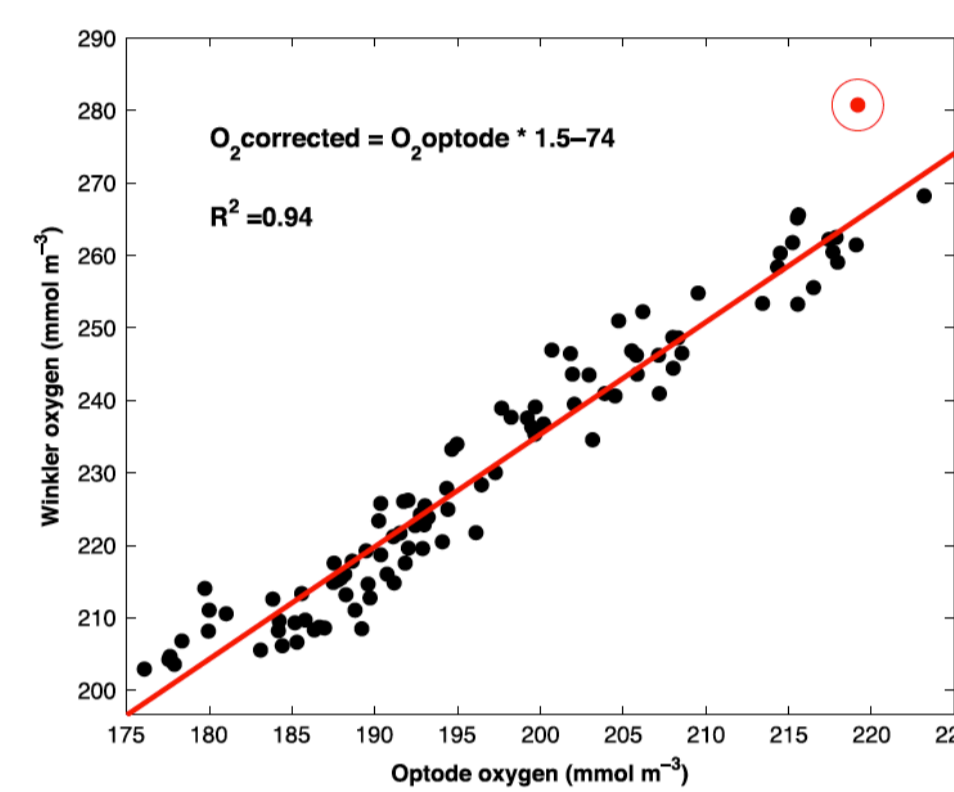
Des mesures de concentrations en oxygène dissous dans les systèmes aquatiques ont été rendues possible dès la fin du 19ème siècle grâce à la mise en place de la méthode de « Winkler » (Voir encadré).

Des capteurs fiables mesurant l'oxygène dissous sont déployés sur différentes plateformes fixes et mobiles (mouillages, bateaux, gliders et flotteurs Argo). Deux familles de capteurs basées sur deux principes de mesures sont utilisées : Les sondes électrochimiques et les sondes optiques (ou optode)

Mais...

la précision et la justesse des mesures d'oxygène acquises dans les systèmes d'observation devraient tendre vers des valeurs de l'ordre de 1 µmol.kg⁻¹. Pour atteindre ce niveau de justesse, la maîtrise des mesures par la méthode « historique » de Winkler reste indispensable comme référence ultime dans les chaînes de calibration/validation de données d'oxygène.

Exemple de dérive entre des mesures d'optode Aanderaa et les mesures in situ Winkler réalisées sur un navire d'opportunité en Atlantique Nord (Ostle et al., 2015). La droite en rouge représente le modèle de régression linéaire pour les valeurs ajustées (pente = 1.5 et offset 74 mmol/m3). Le point rouge correspond à une mesure exclue.



Le groupe WINKLEX :

Présents à l'exercice d'inter-comparaison : F. Baurand (IRD Brest), P. Branellec (IFREMER Brest), L. Chirurgien (MIO Marseille), L. Coppola (LOV Villefranche), E. Diamond (IMEV Villefranche/Mer), N. Lamande (IFREMER Brest), D. Lefevre (MIO Marseille), A. Paulmier (LEGOS Toulouse), F. Petit (IMEV Villefranche/Mer), E. Soto (IMEV Villefranche/Mer), T. Wagener (MIO Marseille)
Excusés : J. Fin (LOCEAN Paris), J. Salaun (SHOM Brest), S. Fercocq (SHOM Brest)
Autres personnes contactées dans le cadre de ce projet : N. Metz (LOCEAN), F. Dumas (SHOM), J. Grelet (IRD), P. Rousselot (IRD), V. Thierry (IFREMER), F. Salvétat (IFREMER).

Déroulement :

Cet exercice a eu lieu du 9 au 13 Avril à Villefranche sur Mer avec la participation de 8 laboratoires. Deux journées ont été consacrées à la collecte des échantillons d'eau de mer à bord de la SAGITTA III, une journée a été consacrée à l'analyse des échantillons et une journée à la mise en commun des résultats. Divers aléas nous ont conduit à réduire l'ambition de cet exercice : (1) les conditions météorologiques étaient particulièrement dégradées cette semaine-là et (2) une grève des transports a empêché la participation de deux laboratoires à cet exercice.

Méthodologie :

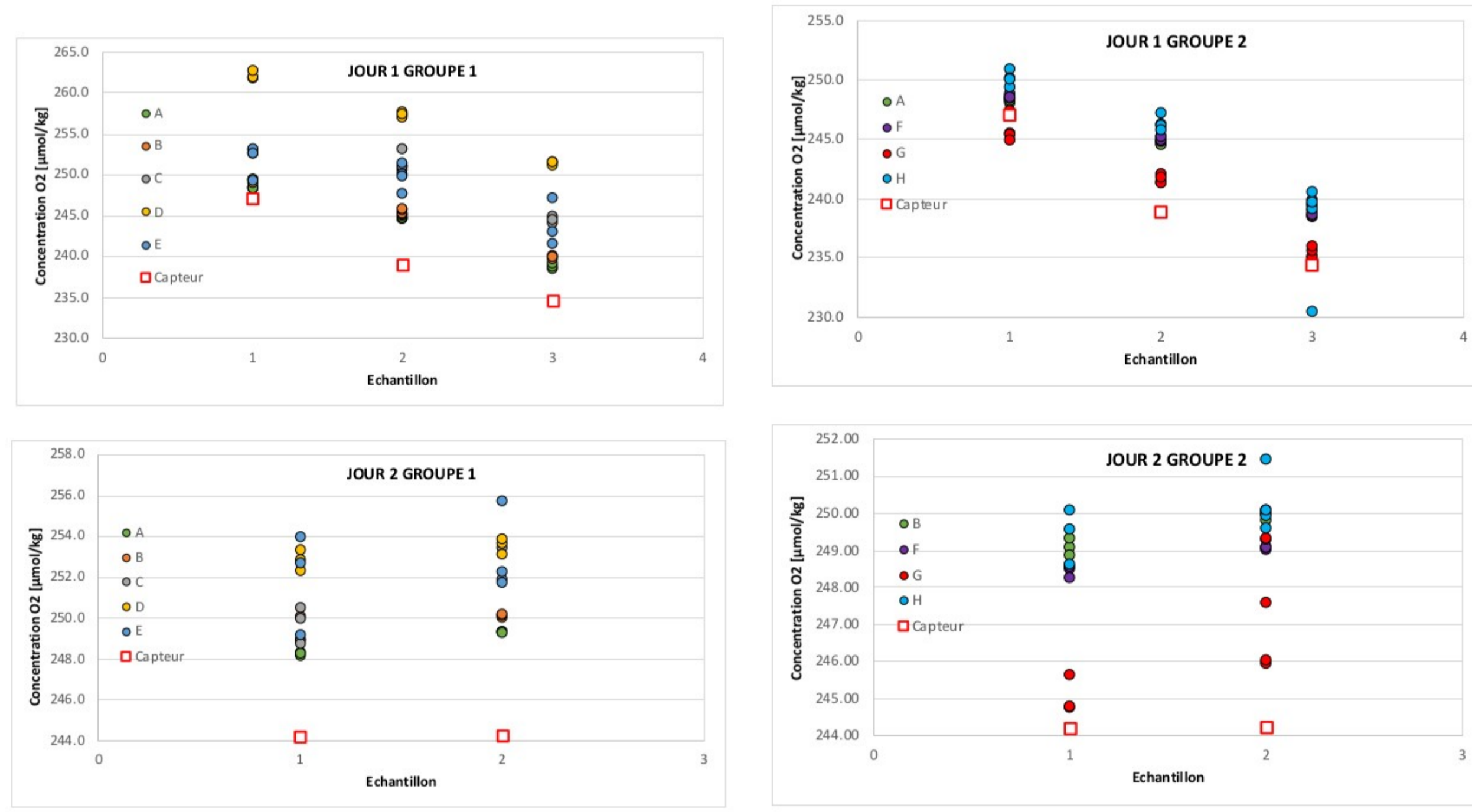
Les prélèvements ont été réalisés avec une bouteille NISKIN de 30 litres disposant de 8 robinets, d'une SBE25+ pour les profils CTD et d'un capteur SBE37-ODO neuf (calibré) installé sous la bouteille NISKIN. Les prélèvements ont été réalisés en deux groupes de 4 à 5 personnes, chacun prélevant 3 à 4 échantillons (un robinet par personne) ce qui permettait de s'assurer que chacun prélevait à sa manière le même échantillon d'eau de mer. Afin de comparer les deux groupes ensemble, une personne effectuée les prélèvements dans les deux groupes. Les analyses ont été ensuite réalisées en laboratoire chacun disposant de son propre analyseur et de sa méthode de mesure (Tableau 1).



Tableau 1 : Détail des instruments utilisés par les laboratoires pour l'exercice

Nom	Appareil	Mise en service	Burette titreur	Ajout réactifs	Ajout KIO3
A	Titrimètre Metrohm 848	2017	10 ml	Dispensette Brand	Micropipette Eppendorf 5ml
B	Titrimètre Metrohm 798	2007	20 ml	Dispensette Brand S five	Burette Metrohm 5 ml
C	Titrimètre Metrohm 888	2011	10 ml	Dispensette Ependorf	Metrohm 800 DOSINO 5ml
D	Titrimètre Metrohm 888	2016	20 ml	Dispensette III Brand 1 ml	Dosimat Mettler
E	Titrimètre Metrohm 702	2007	10 ml	Pipette Brand HandyStep 1ml	Micropipette BioSigma HPette 5ml
F	Titrimètre Metrohm 848	2010	10 ml	Dispensette Brand à volume réglable	Pipette électronique Sartorius Pista 1000µl
G	Protatype M.I.O.*	2015	1 ml	Socorex Acqua self-fill 865	Burette 5/6 Dosimat plus 5ml
H	Titrimètre Metrohm 702	2007	10 ml	Pipette Brand HandyStep 1ml	Micropipette BioSigma HPette 5ml

Résultats de l'exercice Winklex



• Seule une gamme réduite de concentrations en O₂ a pu être testée en raison du mauvais temps qui a contraint le travail échantillonnage en milieu peu profond.

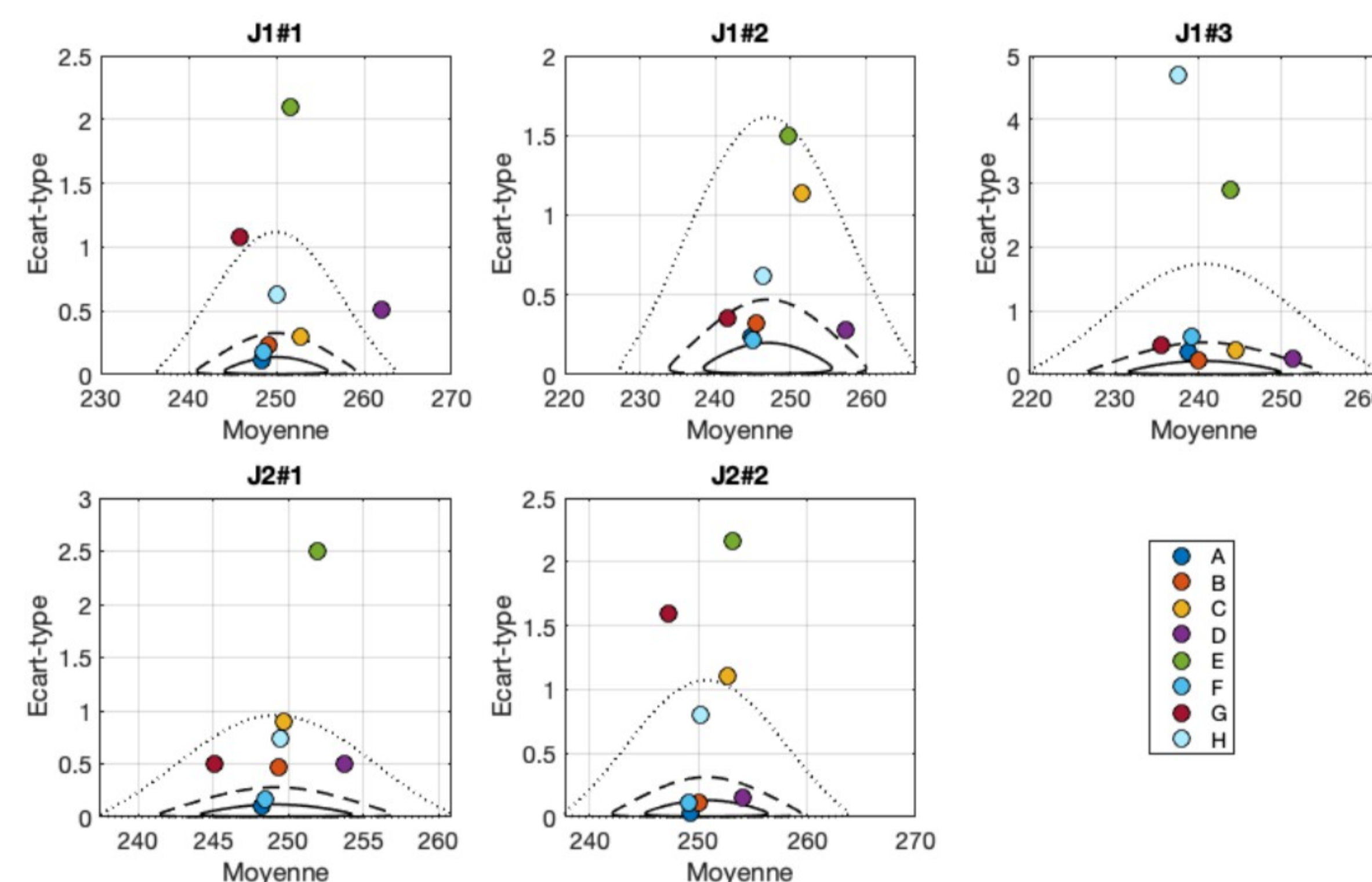
• Les comparaisons entre les analyses Winkler et les données du capteur SBE37-ODO pour les 5 prélèvements montrent un biais systématique de l'ordre de 3 à 8 µmol/kg. Même avec un capteur calibré et neuf, il y a toujours une correction à appliquer sur les données du capteur.

• La dispersion des mesures des différents participants peut atteindre une gamme de concentration de 20 µmol.kg⁻¹. Cette large dispersion est associée aux mesures de 1 ou 2 participants seulement. La majorité des mesures sont comprises dans une gamme de 5 µmol.kg⁻¹.

Précision des mesures des participants

Les participants D, G et E ont obtenu des mesures plus hétérogènes et éloignées du reste des participants avec quelques valeurs « aberrantes » (ou anormales) pour le participant E et un problème significatif de biais de mesures pour le participant D. Les raisons de ces écarts ont pu être identifiés.

Les participants A, B et F, qui ont l'habitude de travailler ensemble lors d'exercices d'intercalibration, ont obtenu une meilleure précision dans les mesures et une meilleure homogénéité dans les résultats.



Contribution des erreurs métrologiques à la justesse des mesures.

Laboratoire	Veq	Stdev	Titre WAKO	Stdev2	O2 (µmol/kg)
A	2.4865	6.00E-04	0.009942	1.19E-06	247.1950
B	2.5017	2.90E-03	0.010001	1.14E-08	250.0000
C	2.5170	2.07E-03	0.010118	8.34E-06	252.9545
D	5.2217	6.97E-03	0.009938	1.33E-05	248.4444
F	2.5017	3.33E-03	0.010003	1.21E-05	250.2025
G	0.2529	1.10E-04	0.009958	4.31E-06	248.9604
H	5.0066	6.10E-03	0.010003	1.22E-05	250.0817

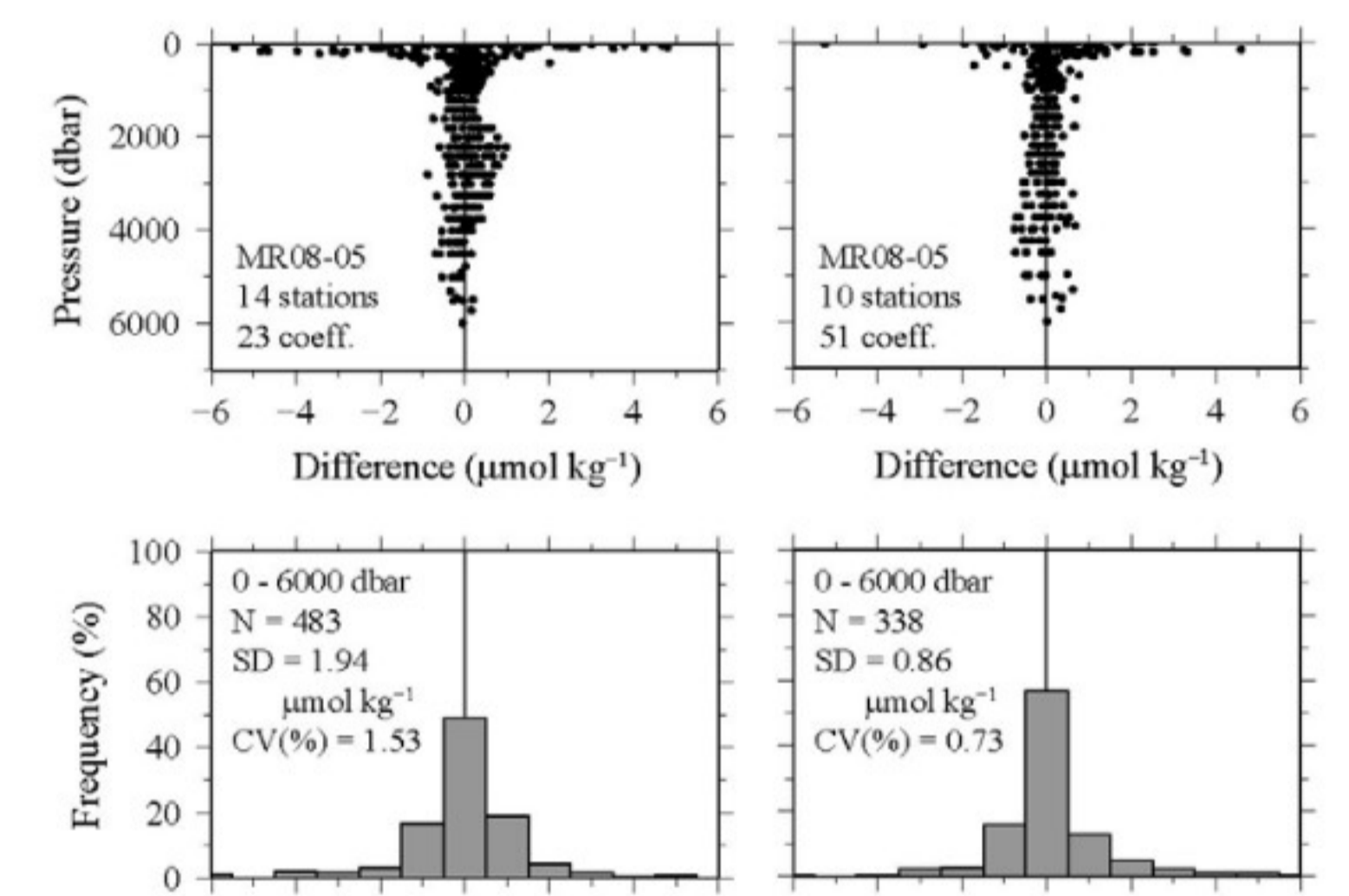
Valeurs du standard de KIO3 (CSK) converties en équivalent O₂. Les colonnes Stdev et Stdev2 indiquent les écart-types du volume équivalent et du titre WAKO respectivement.

Le même volume d'une solution standard de KIO3 (0.01N CSK, WAKO), délivré par une même burette automatique, a été mesurée par tous les participants afin de comparer les appareils et les techniques de chacun sans tenir compte de l'incertitude apportée par l'échantillonnage (préleveur et flacons de prélèvements). Les mesures du titre du standard de KIO3 utilisé pendant l'exercice ont été converties en équivalent d'oxygène.

Une dispersion des résultats de l'ordre de 5 µmol.kg⁻¹ est encore observée entre les participants.

Conséquence pour la calibration/validation des capteurs

Principe de la calibration / validation : Minimisation des résidus du carré de la différence entre les données d'oxygène du capteur et les données d'oxygène discrètes par la méthode de Winkler en ajustant les coefficients de l'équation de calibration du capteur.



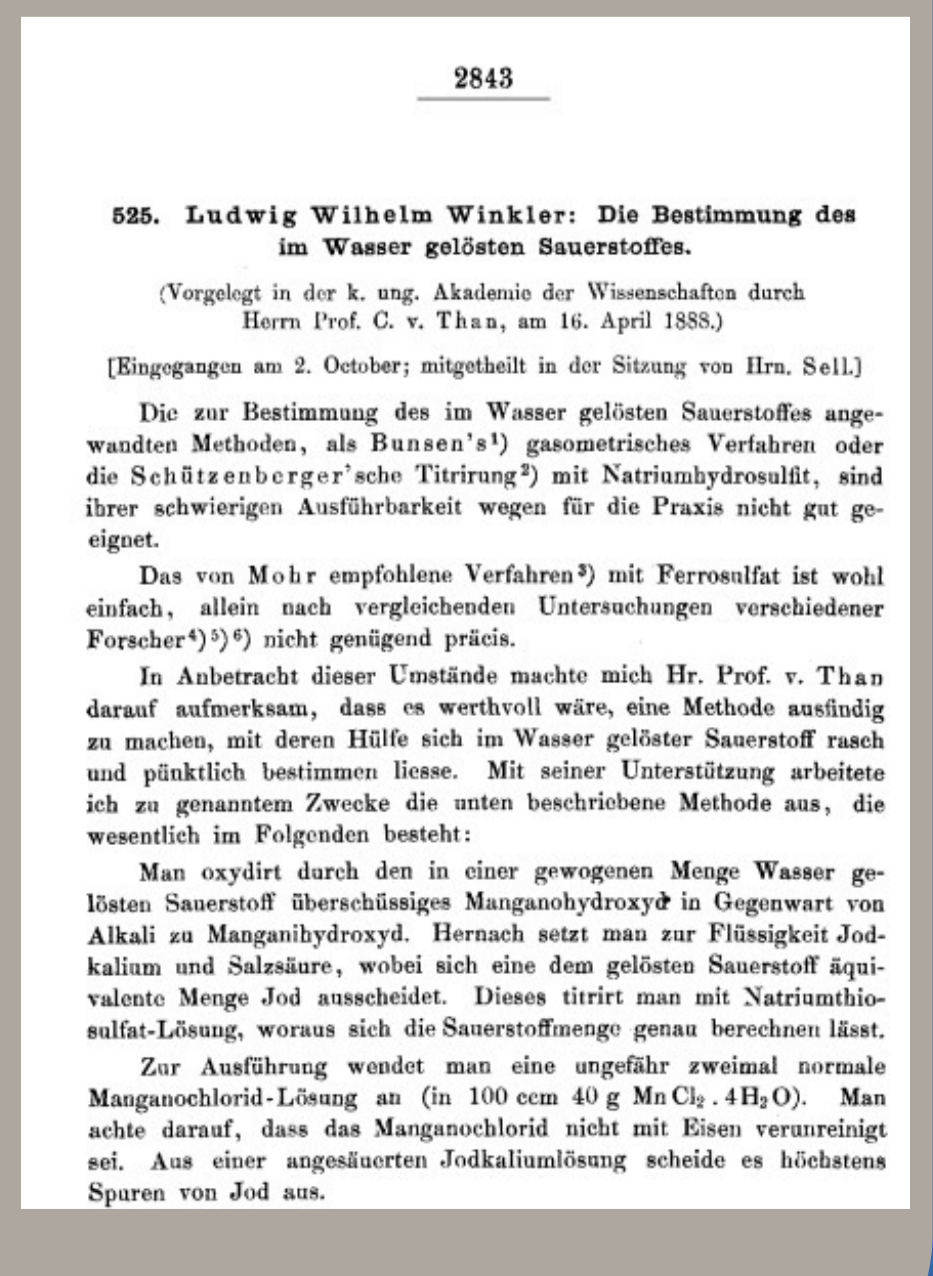
D'après Uchida et al, 2010

La qualité de la calibration du capteur est estimée à partir de la valeur de l'écart-type des résidus entre les données du capteur et les échantillons de Winkler. La valeur moyenne des résidus ayant été forcée à tendre vers 0, l'exactitude des mesures de Winkler se répercute directement sur les données ajustées du capteur. Dans le cas des optodes, les procédures de types « In-air » calibration doivent permettre de mettre en évidence des problèmes d'exactitude de données « Winkler ».

Qu'est ce que la méthode de Winkler ?

La méthode de Winkler pour le dosage de l'oxygène dissous a été développée par Ludwig Wilhelm Winkler au cours de sa thèse à l'université de Budapest et publiée en 1888 [Winkler, 1888]. Des modifications marginales ont été apportées pour sa mise en œuvre en océanographie [Carpenter 1965]. Cette mesure est basée sur une suite de réactions d'oxydo-réduction initiée par la consommation de l'oxygène contenu dans un volume précis d'eau de mer. La réaction finale est un titrage iodométrique permettant de déduire avec précision la quantité d'oxygène contenu dans le flacon. Les différences essentielles dans la mise en œuvre de cette méthode porte sur la détection du point d'équivalence du dosage iodométrique (Visuel, photométrique, ampérométrique, potentiométrique).

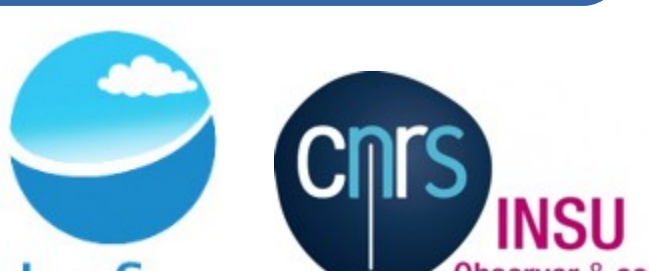
Les mesures d'oxygène dissous souffrent de l'impossibilité de produire des solutions de concentration certifiées en oxygène pour déterminer la justesse des mesures. La méthode de Winkler répond partiellement à ce problème car la justesse du dosage iodométrique peut être contrôlé par des solutions de référence certifiées d'iodate. Pour les restes des étapes de prélèvement et de mesures, seul des exercices d'inter-comparaison de laboratoire sur un site peuvent permettre d'estimer la performance relative à reproduire des résultats entre équipes.



Conclusions et recommandations

- ✓ Gruber et al. (2010) estiment que pour répondre aux grandes questions environnementales les mesures d'oxygène doivent avoir une exactitude inférieure à 5 µmol.kg⁻¹ (objectif 1 µmol.kg⁻¹) et une précision de 2 µmol.kg⁻¹ (objectif 0.5 µmol.kg⁻¹) au moins.
- ✓ L'ensemble des mesures réalisées lors de cet exercice impliquant différentes équipes françaises travaillant régulièrement sur les données O₂ en milieu hauturier sont assez hétérogènes et n'atteignent pas cet objectif.
- ✓ L'exactitude des participants peut être améliorée en utilisant systématiquement des solutions certifiées de KIO3 pour l'étalonnage de thiosulfate et en apportant un soin particulier à l'exactitude des volumes délivrés.
- ✓ La participation régulière à des exercices d'inter-comparaison améliore significativement la précision des résultats des équipes impliquées.

Le projet WINKLEX a bénéficié du soutien du programme LEFE/GMMC en 2018. Le projet a bénéficié de l'utilisation de la SAGITA III et des installations de l'IMEV et du LOV.



Gruber, N. & Co-Authors (2010). "Adding Oxygen to Argo: Developing a Global In Situ Observatory for Ocean Deoxygenation and Biogeochemistry" in *Proceedings of OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society (Vol. 2)*, Venice, Italy, 21-25 September 2009, Hall, J., Harrison, D.E. & Stammer, D., Eds., ESA Publication WPP-306, doi:10.5270/OceanObs09.cwp.39
Ostle, C., M. Johnson, P. Landschützer, U. Schuster, S. Hartman, T. Hull, and C. Robinson (2015). Net community production in the North Atlantic Ocean derived from Volunteer Observing Ship data, *Global Biogeochem. Cycles*, 29, 80–95, doi:10.1002/2014GB004868.
Uchida, H., Kawano, T., Kaneko, I., and Fukasawa, M.: In situ cali-bration of optode-based oxygen sensors, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 25, 2271–2281, https://doi.org/10.1175/2008JTECH0549.1, 2008.
Winkler, L. W. (1888). Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 21: 2843-2853.