

Comparaison de trois capteurs à oxygène dissous, et détermination des incertitudes de mesure associées.



Fiche documentaire

Numéro d'identification du rapport : Diffusion : libre : <input checked="" type="checkbox"/> restreinte : <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/>		date de publication : 09/2007 nombre de pages : 25 bibliographie : OUI illustration(s) : OUI langue du rapport : français
Validé par : Florence NEDELEC & Philippe RIOU Adresse électronique :		
Titre de l'article / Comparaison de trois capteurs à oxygène dissous, et détermination des incertitudes de mesure associées		
Contrat n° _____ Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>		
Auteur(s) principal(aux) : F.JACQUELINE	IFREMER, Direction des Opérations, Laboratoire Environnement Ressources de Normandie. Ifremer/DPO/LERN – Port en Bessin	
Encadrement(s) :		
Cadre de la recherche : métrologie		
Destinataire :		
Résumé : Ce travail a pour but l'étude comparative de deux types de capteurs à oxygène dissous, provenant de deux constructeurs différents. Les capteurs de Clarke à membrane et optique Ysi et le capteur optique OTT-Hydrolab. De plus seront déterminées des incertitudes de mesure pour chacun d'entre eux.		
Abstract The aim of this experimentation is a comparative test between two types of dissolved oxygen probes provided by two differents constructors. The Ysi's Clarke probe and optical probe, and the OTT-Hydrolab's optical probe. For each probe, uncertainty will be calculate.		
Mots-clés Capteurs a oxygène, capteur optique, électrode de Clarke, calcul d'incertitude		
Words keys Oxygen probe, optical oxygen probe, Clarke probe, uncertainty		

sommaire

Introduction	1
1. Matériels et méthodes	1
1.1. Présentation de l'équipement du laboratoire de métrologie	1
a) Les bains d'étalonnages	1
b) Thermomètre AOIP et sondes de température S1 et S2	1
c) Conductimètre de référence Knick	1
1.2. Sondes multiparamètres et capteurs étudiés	1
a) Données du constructeur pour le capteur rapidpulse :	2
b) Données du constructeur pour le capteur Ysi ROX:	2
c) Données du constructeur pour le capteur OTT LDO:	2
d) Logiciel Eco Watch (Ysi)	3
e) Logiciel HYDRAS3 (Hydrolab- OTT)	3
1.3. Méthode de mesure de l'oxygène dissous	3
1.3.1 Méthode électrochimique : Electrode de Clarke	3
a) Principe de fonctionnement	3
b) Avantages	4
c) Inconvénients	4
d) Entretien	4
1.3.2. Méthode optique : OPTODE	4
a) Principe de fonctionnement	5
b) Avantages	6
1.3.3. Méthode chimique : WINKLER	7
a) Principe général	7
b) Avantages et inconvénients de cette méthode	8
1.4. Procédure de calibrage et de mesure	8
a) calibrage dans l'air (mode de calibrage utilisé par le Lern)	8
b) calibrage dans l'eau	8
1.5. Test en bassin des trois sondes pendant plusieurs jours	9
1.5.1. Temps de réponse des sondes	9
1.5.2. Réaction des capteurs à oxygène dans des milieux variant en température et en salinité	9

2. Résultats	10
2.1. Test en bain d'étalonnage des trois sondes durant plusieurs jours	10
2.1.1 Bruit de l'électrode de Clarke Ysi	10
2.1.2. Bruit de la sonde Ysi ROX	10
2.1.3. Bruit de la sonde OTT	10
2.2. Temps de réponse des sondes soumises à un brusque changement de concentration en oxygène	11
2.2.1. Electrode de Clarke YSI	11
2.2.2. Capteur OTT- LDO	11
2.2.3 Capteur Ysi ROX	12
2.3. Evolution de la concentration en oxygène dissous en fonction de la salinité et de la température	13
2.3.1. A salinité forte (33)	13
2.3.2. A salinité moyenne (15)	13
2.3.3. A salinité faible (8)	14
2.4. Comparaison avec les prélèvements Winkler	14
2.5. Incertitudes de mesures	16
2.5.1. Tableau des écarts type Winkler	17
2.5.2. Bilan des incertitudes pour la sonde Ysi-Rapidpulse	17
2.5.3. Bilan des incertitudes pour le capteur Ysi-ROX	17
2.5.4. Bilan des incertitudes pour le capteur OTT-LDO	
Tableau de conformité à différentes salinités	18
2.6. Vérification	18
3. DISCUSSION	19
3.1. Bruit des sondes	19
3.2. Temps de réponse des différents capteurs	19
3.3. Commentaires sur l'analyse Winkler	21
3.4. Incertitudes de mesure, résultats et commentaires	22
3.5 Justesse et conformité des capteurs étudiés	23
4. CONCLUSION	23
ANNEXE	
Bibliographie	25

Introduction

Ce travail a pour but l'étude comparative de deux types de capteurs à oxygène dissous, provenant de deux constructeurs différents. Les capteurs à membrane de Clarke YSI, et les capteurs optiques Ysi et OTT-Hydrolab. De plus seront déterminées des incertitudes de mesure pour chacun d'entre eux.

1. Matériels et méthodes

1.1. Présentation de l'équipement du laboratoire de métrologie

a) Les bains d'étalonnages

Le laboratoire de métrologie est équipé de deux bains d'étalonnage utilisés pour le calibrage et la vérification des sondes.

Ces deux bains «Thermo-Haake» sont constitués de deux éléments principaux :

- la cuve qui comprend un système de réfrigération,
- une résistance chauffante, et une pompe générant un flux permanent d'eau, pour rendre la température de l'eau la plus homogène possible.

La sensibilité du régulateur de température est de l'ordre de 0,01°C et l'affichage de 0,1°C

En 2004 une cartographie de ces bains d'étalonnage a été effectuée, et a révélé que le bain était le plus homogène en son milieu.

b) Thermomètre AOIP et sondes de température S1 et S2

L'AOIP PN 5207 est un appareil de mesure de température de précision avec microprocesseur, résolution d'affichage à 0,01 °C

Les mesures peuvent être affichées en ohms ou en degrés (°C, °F, Kelvin) selon la nature du capteur.

Actuellement, le thermomètre est muni de deux capteurs à résistance thermométrique Platine (Pt 100), référencées S1 et S2.

c) Conductimètre de référence Knick

Le conductimètre de référence Knick est utilisé pour le calibrage des sondes de terrain. Il donne une mesure de la conductivité dans le bain (unité : mS.cm⁻¹), et également une valeur de la température qui ne sera pas prise en compte car cette valeur n'est pas suffisamment précise. Pour la température, la valeur donnée par l'AOIP est prise comme référence.

Le conductimètre KNICK mesure la conductivité instantanée. La salinité est ensuite calculée au moyen d'une macro Excel, en fonction des valeurs de conductivité et température observées.

La résolution du conductimètre de référence est de 0,01 mS.cm⁻¹.

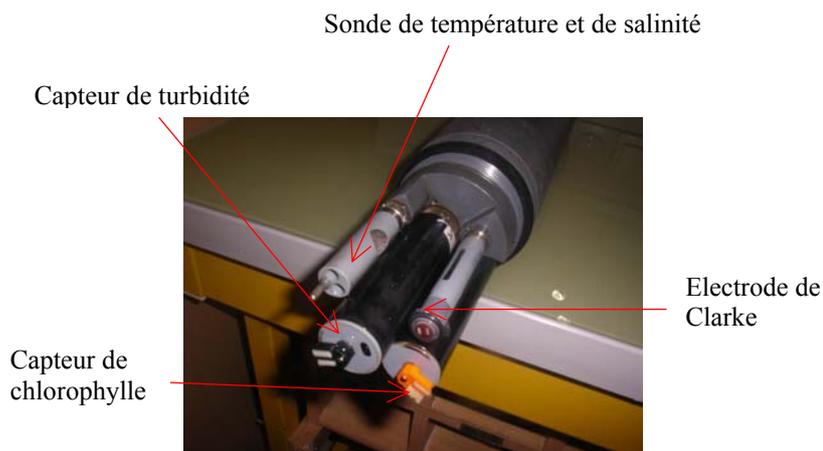
1.2. Sondes multiparamètres et capteurs étudiés

Le LERN est équipé de sept sondes multi paramètres YSI 6600 (Figure 1), et d'une sonde OTT-hydrolab, utilisées pour effectuer des mesures en mer. Ces sondes sont munies de plusieurs capteurs qui mesurent la turbidité, la salinité, la pression, la température, le pH, la chlorophylle a, et l'oxygène dissous (Figure 2).

Pour la mesure de l'oxygène dissous, les sondes Ysi peuvent être équipées d'un capteur à membrane « rapidpulse », ou d'un capteur optique « ROX ». L'OTT, quant à elle, est équipée d'un capteur optique LDO.



(Figure n°1 : sonde YSI 6600)



(Figure n°2 : capteurs de la sonde Ysi)

a) Caractéristiques du capteur Ysi Rapidpulse

Les données du constructeur pour le capteur Ysi rapidpulse sont les suivantes:

Concentration en oxygène dissous : % O₂

Etendue de mesure : de 0 à 500% de saturation en air.

Incertitude : 0 – 200%, ± 2 % sur la lecture

200 – 500%, ± 6 % sur la lecture

Résolution : 0,1 %

Profondeur : 200 m

Concentration en oxygène dissous en mg.L⁻¹ :

Etendue de mesure : de 0 à 50 mg.L⁻¹

Incertitude : 0 – 20 mg/l, ± 0,2 mg.L⁻¹

20 - 50 mg/l, ± 0,6 mg.L⁻¹

Résolution : 0,01 mg.L⁻¹

b) Caractéristiques du capteur Ysi ROX:

Les données du constructeur pour le capteur Ysi ROX sont les suivantes :

ROX Reliable Oxygen Sensor Specifications (Item # 6150)

	Range	Resolution	Accuracy
Optical Dissolved Oxygen* % Saturation	0 to 500%	0.1%	0 to 200%: ±1% of reading or 1% air saturation, whichever is greater; 200 to 500%: ±15% of reading
Optical Dissolved Oxygen* mg/L	0 to 50 mg/L	0.01 mg/L	0 to 20 mg/L: ± 0.1 mg/L or 1% of reading, whichever is greater; 20 to 50 mg/L: ±15% of reading

c) Caractéristiques du capteur OTT LDO:

Les données du constructeur pour le capteur OTT LDO sont les suivantes :

Gamme de mesure : 0 – 20 mg.L⁻¹

Minimum de détection : 0,1 mg.L⁻¹

Précision : 0 – 8 mg/l : ± 0,1 mg.L⁻¹

> 8 mg/l : ± 0,2 mg.L⁻¹

Résolution : 0,1 mg.L⁻¹

% saturation : 0,1%

d) Logiciel Eco Watch (Ysi)

La sonde, reliée au PC par une plate-forme d'acquisition de données, est pilotée par le logiciel EcoWatch. Ce programme permet d'étalonner, de calibrer, et de programmer les sondes multi paramètres, par l'intermédiaire d'une interface de communication.

e) Logiciel HYDRAS3 (Hydrolab- OTT)

La sonde OTT, reliée elle aussi à un PC, est pilotée par le logiciel Hydras3LT. Ce logiciel donne les caractéristiques de l'eau telles que le taux d'oxygène, la température, la salinité, la pression et encore bien d'autres caractéristiques à sélectionner au préalable. Ce logiciel présente l'avantage de transférer les données sous Excel ce qui est pratique pour l'interprétation des mesures.

L'enregistrement des données peut également être programmé à l'avance. Le logiciel peut effectuer des enregistrements pendant plusieurs jours consécutifs.

1.3. Méthode de mesure de l'oxygène dissous

Il existe trois méthodes pour mesurer l'oxygène dissous :

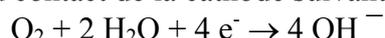
- La méthode électrochimique ;
- La méthode optique ;
- La méthode chimique.

1.3.1 Méthode électrochimique : Electrode de Clarke

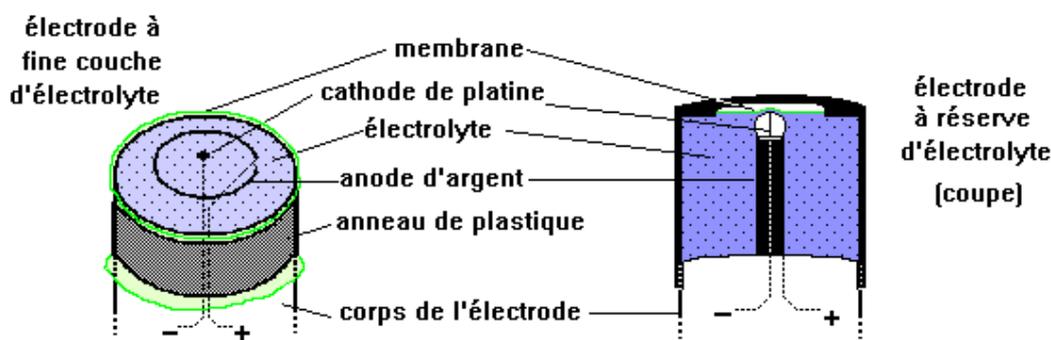
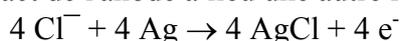
a) Principe de fonctionnement

Le principe de cet oxymètre à électrode repose sur un phénomène électrochimique. L'électrode est formée d'une cathode de platine et d'une anode d'argent entre lesquelles une différence de potentiel de 0,7 V environ est maintenue.

Sous l'influence de cette tension (potentiel rédox), l'oxygène dissous dans la solution de KCl est ionisé en hydroxyle au contact de la cathode suivant la réaction :



Au contact de l'anode a lieu une autre réaction :



(Figure n°3: schéma de principe de l'électrode de Clarke)

L'oxygène diffusant à travers la membrane est réduit en eau par les électrons libérés à la cathode. Le courant qui s'établit entre les deux électrodes est proportionnel à la concentration en oxygène. Ce courant est amplifié et mesuré.

b) Avantages

Cette méthode est la plus répandue pour la mesure de l'oxygène dissous. Elle présente deux avantages majeurs :

- Elle est simple d'utilisation
- Elle permet une mesure en continue du taux d'oxygène dissous.

c) Inconvénients

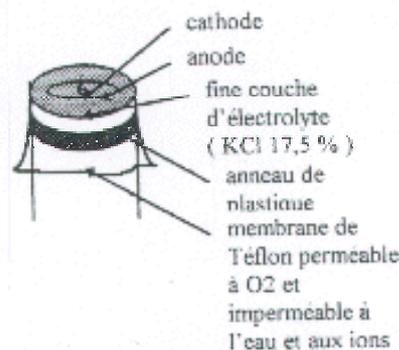
La mesure dépend de la vitesse de diffusion à travers la membrane qui est perméable à l'oxygène et imperméable à l'eau. En effet, l'électrode consomme de l'oxygène ce qui présente un désavantage au niveau de la mesure. Ce phénomène est alors compensé en appliquant un courant d'eau provoqué par l'agitation du bain d'étalonnage. L'électrode est sensible à la température, à la pression et à la salinité de l'environnement ce qui affecte les mesures quand elle subit un brusque changement de milieu. la présence de microorganismes recouvrant la membrane peut également provoquer l'épuisement rapide de l'oxygène derrière la membrane.

d) Entretien

Ces électrodes demandent un entretien fréquent. Les principaux problèmes rencontrés sont liés au défaut d'entretien.

Il est effectué de la façon suivante :

- Enlever l'ancienne membrane, maintenue à l'électrode par un joint torique.
- Enlever toute oxydation ou dépôt sur l'électrode en la polissant avec un papier abrasif à l'eau très fin.
- Verser l'électrolyte dans la dépression formée (KCl à 175 g .L⁻¹).
- D'un geste sec, tendre la membrane neuve.
- Rincer l'électrode à l'eau distillée et l'essuyer délicatement.



(Figure n°4 : Electrode de Clarke)

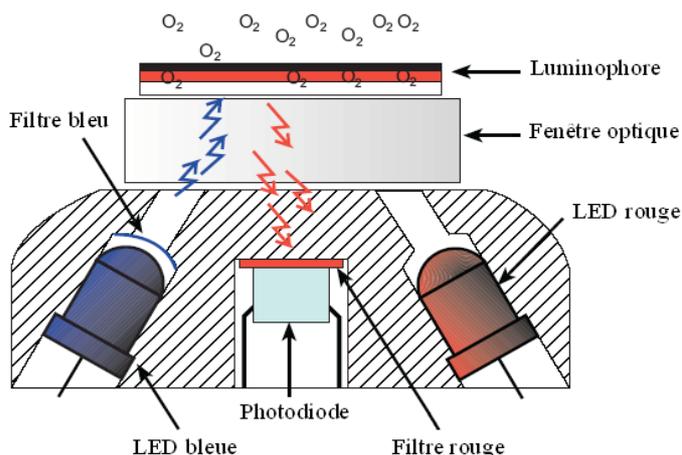
1.3.2. Méthode optique

Ce nouveau type de capteur a été présenté pour la première fois en France en 2002 au Salon Pollutec par la société norvégienne Anderaa, détentrice de l'appellation commerciale « optode ». Les capteurs ROX et LDO fonctionnent suivant le même principe que l'optode Anderaa. Pendant des décennies, la méthode électrochimique était la plus exploitée. Aujourd'hui la mesure par fluorescence présente de nombreux atouts.

a) Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement du capteur repose sur un phénomène de fluorescence. L'oxygène dissous migre vers le capteur et s'associe au composé fluorescent présent dans la couche sensible (luminophore).

Comme représenté sur le schéma ci dessous une diode d'excitation transmet une impulsion de lumière bleue à travers la couche sensible. La diode rouge est utilisée pour compenser la dérive électronique du système.



(Figure n°5 : schéma de principe de fonctionnement d'une optode)

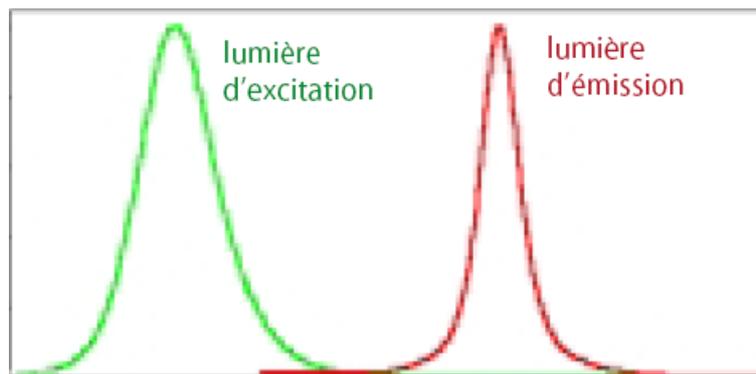
La diode bleue émet des photons de hautes énergies qui, par chocs, excitent les électrons des atomes d'oxygène.

Les électrons excités gagnent donc en énergie et se retrouvent sur une couche de niveau d'énergie supérieure. Ce phénomène d'excitation engendre des lacunes (des trous) sur les couches d'énergies désertes.

Ces lacunes sont comblées par des électrons de la couche supérieure voisine. Ces électrons qui comblent les trous doivent céder de l'énergie pour migrer vers la couche de niveau inférieur, ce qui est aussi appelé désexcitation radiative. Cette énergie est libérée sous forme de photons (rouges).

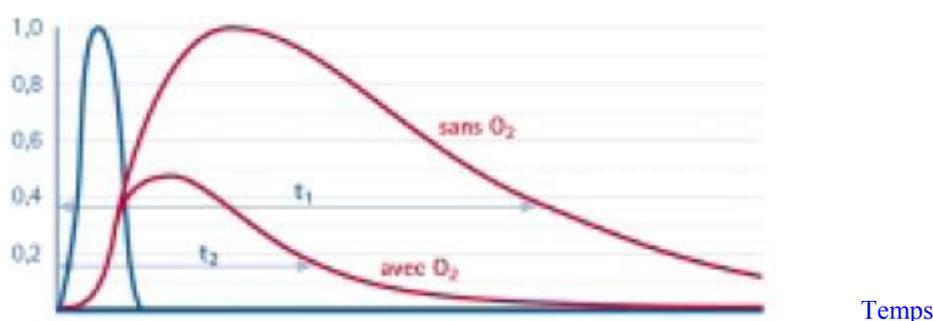
Ce phénomène physique est le même que la fluorescence X, sauf que la gamme de longueur d'onde se situe dans le visible dans ce cas.

L'intensité de la lumière émise, c'est à dire la lumière rouge, est proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente (bleue), et aussi à la concentration en oxygène dissous. Cette lumière est détectée par une photodiode.



(Figure n°6 : Temps de relaxation)

Deux facteurs vont déterminer la concentration en oxygène dissous : l'intensité de la lumière, mais aussi le temps de réponse. Le temps de réponse correspond au temps qui s'écoule entre la lumière d'excitation et la lumière d'émission ; ce temps est aussi appelé le temps de relaxation.



(Figure n°7 : influence de la concentration en oxygène sur l'intensité du rayonnement)

L'influence de l'oxygène est notable sur la courbe présentée dans la figure 7. Plus le temps de réponse est court, plus la concentration en oxygène est importante.

La mesure de l'amplitude de la courbe de réponse donne donc une indication sur le fonctionnement du capteur.

L'utilisation d'un rayonnement énergétique pour la lumière d'excitation permet d'obtenir une meilleure précision.

b) Avantages

Le premier avantage de la mesure optique est le peu d'entretien nécessaire pour la sonde. En effet, un simple coup d'éponge suffit alors que pour l'électrode de Clarke, l'entretien est plus contraignant (c.f § 1.3.1.d.). Le capteur optique nécessite peu de changement de pièce d'entretien.

Le deuxième avantage par rapport à la sonde électrochimique est que l'optode ne consomme pas d'oxygène. Une agitation n'est donc pas nécessaire lors de la mesure.

L'optode peut quand même se recouvrir de microorganismes qui consomment l'oxygène, mais un simple nettoyage suffit et, sans refaire d'étalonnage, la sonde optique peut fonctionner de nouveau convenablement.

Le troisième avantage du capteur optique est que celui-ci est peu dépendant des facteurs extérieurs tels que la salinité ou la température. La mesure effectuée donne donc une valeur absolue du taux d'oxygène.

Cette méthode optique est donc plus fiable que la méthode électrochimique.

1.3.3. Méthode chimique WINKLER

a) Principe général

L'oxygène étant un composé très réactif et, de plus, un gaz atmosphérique en solution, la méthode est conçue de façon à isoler l'air et « fixer » l'oxygène dissous aussi rapidement que possible par réaction avec un précipité d'hydroxyde de manganèse formé dans l'échantillon. Grâce à une succession de réactions, on obtient au final une solution d'iode, dosable avec précision, de concentration proportionnelle à celle de l'oxygène initialement présent.

La méthode utilisée dans cette étude est la version optimisée par Carpenter en 1965 et Carry & Carpenter (1966).

Utilisée dans la plupart des laboratoires malgré le développement des électrodes de mesure de l'oxygène dissous, elle est devenue la référence internationale pour la validation des mesures des sondes.

b) Avantages et inconvénients de cette méthode

Cette méthode de détection de l'oxygène dissous est précise ; elle est d'ailleurs utilisée comme méthode de référence.

Cependant elle exige un bon savoir faire notamment lors des prélèvements et du titrage, ce qui n'est pas toujours facile en mer. Cette méthode d'analyse nécessite des réactifs de bonne qualité. De plus le deuxième inconvénient important est l'impossibilité d'effectuer des mesures en continu, contrairement aux sondes.

1.4. Procédure de calibrage et de mesure

Les trois sondes à étalonner sont les suivantes :

- Electrode de Clarke YSI
- Capteur optique YSI ROX
- Sonde optique OTT

a) Calibrage dans l'air (mode de calibrage utilisé par le LERN)

Le calibrage est effectué sur 1 point.

Pour procéder à un calibrage dans l'air, le logiciel EcoWatch est utilisé pour les deux sondes YSI :

- La valeur de référence est entrée, la pression atmosphérique (en mmHg), et le logiciel calcule le pourcentage d'oxygène.

Remarque : La qualité du calibrage ainsi effectué peut être vérifiée aux moyens d'abaques. Ces abaques donnent la concentration théorique en oxygène dans l'air (en mg.L^{-1}), en fonction de la température dans le bol de calibrage de la sonde et de la pression atmosphérique.

b) Calibrage dans l'eau

Ces sondes peuvent aussi être calibrées dans l'eau. Cette méthode de calibrage n'est cependant pas utilisée au LERN car elle nécessite de disposer de bains saturés en oxygène, et de vérifier cette saturation par la méthode Winkler, ce qui serait long et coûteux en routine.

1.5. Test en bassin des trois sondes pendant plusieurs jours

Les trois sondes ont été placées dans le bain d'étalonnage pendant plusieurs jours dans le but d'observer comment les trois sondes évoluaient les unes par rapport aux autres. De plus, il peut être intéressant de comparer le bruit du signal de concentration en oxygène dissous de chaque sonde.

1.5.1. Temps de réponse des sondes

Le but de la manipulation est de pouvoir quantifier le temps de réponse des sondes quand elles sont soumises à un brusque changement de milieu. Pour ce faire les trois sondes ont été placées alternativement dans un milieu anoxique, puis à saturation.

La solution ne contenant pas d'oxygène est appelée « solution zéro ». Il existe plusieurs façons de procéder. Pour cette étude du sulfite de sodium a été utilisé. Cette solution est relativement simple à préparer ; il suffit de dissoudre quelques milligrammes par litre d'eau

La sonde est d'abord placée dans un milieu dépourvu d'oxygène (« solution zéro »), puis elle subit un brusque changement de milieu en la transférant dans de l'eau de mer saturée en oxygène, à température constante (bain à 20°C). Pour chaque sonde, le temps que les sondes mettent pour atteindre une valeur stable est alors mesuré

Les valeurs à 63 %, 95% et 99.6% de la valeur stabilisée sont relevées.

1.5.2. Réaction des capteurs à oxygène dans des milieux variant en température et en salinité

Le but principal de cette étude est la détermination des incertitudes de mesure de ces trois types de capteurs. Afin de les évaluer au plus près, en fonction du matériel disponible ces capteurs ont été soumis à des variations de température et de salinité, afin de simuler l'ensemble des conditions dans lesquelles sont utilisés ces matériels par le LERN sur le terrain.

Les trois sondes sont placées dans le bain d'étalonnage, le but étant de toujours pouvoir comparer les trois capteurs.

Contrairement à la manipulation précédente la température est progressivement augmentée, tel que les sondes ne subissent pas de «chocs».

Les mesures sont effectuées tous les 5°C, entre 5°C et 25°C, dans trois milieux de salinité différente : d'abord à forte salinité (autour de 30), ensuite à salinité moyenne (environ 15), puis à salinité faible (8).

L'intérêt de la manipulation est de pouvoir comparer les mesures prises par les sondes avec des valeurs obtenues par la méthode Winkler.

Pour la méthode Winkler, trois échantillons d'eau du bain sont prélevés aux températures suivantes : 5°C, 15 °C et 25°C., le nombre de flacons à col rodé étant limité.

L'analyse Winkler a été effectuée en deux temps :

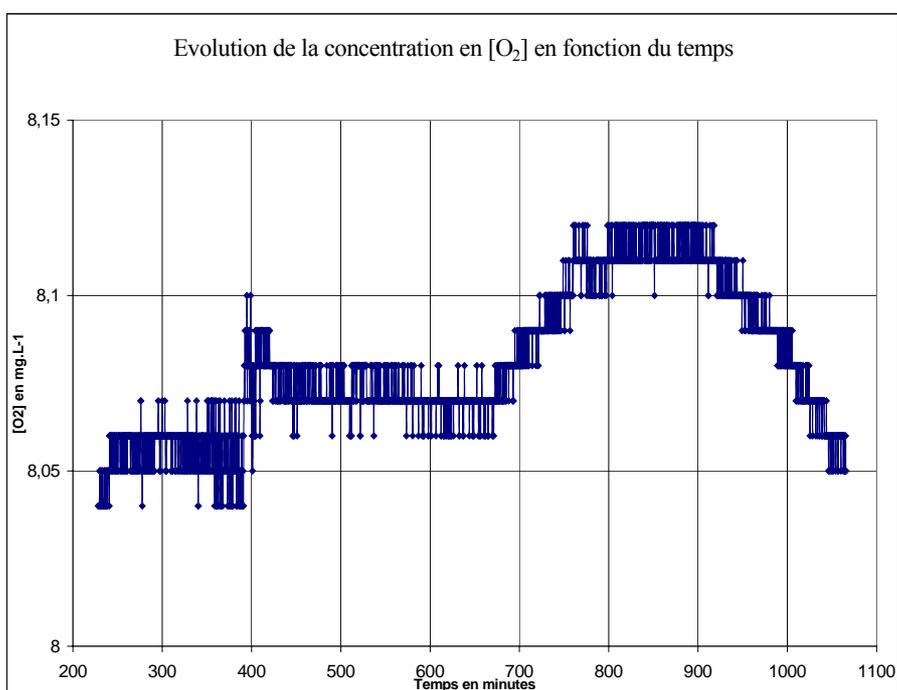
- 1) injection, au moment du prélèvement, des réactifs 1 et 2 dans chaque flacon ;
- 2) titrage réalisé au laboratoire de métrologie de Brest qui dispose d'un titreur automatique.

La méthode Winkler étant la méthode de référence, elle permet d'observer les écarts entre les sondes et les valeurs de référence et ainsi déterminer leur comportement (notamment si elles ont un comportement linéaire ou non) sur l'ensemble de leur gamme d'utilisation. Durant cette période de test, les températures et salinités de référence sont aussi notées.

2. Résultats

2.1. Test en bain d'étalonnage des trois sondes durant plusieurs jours

2.1.1 Bruit de l'électrode de Clarke Ysi



(Figure 8 : Evolution de la concentration de $[O_2]$ en fonction du temps de la sonde Clarke)

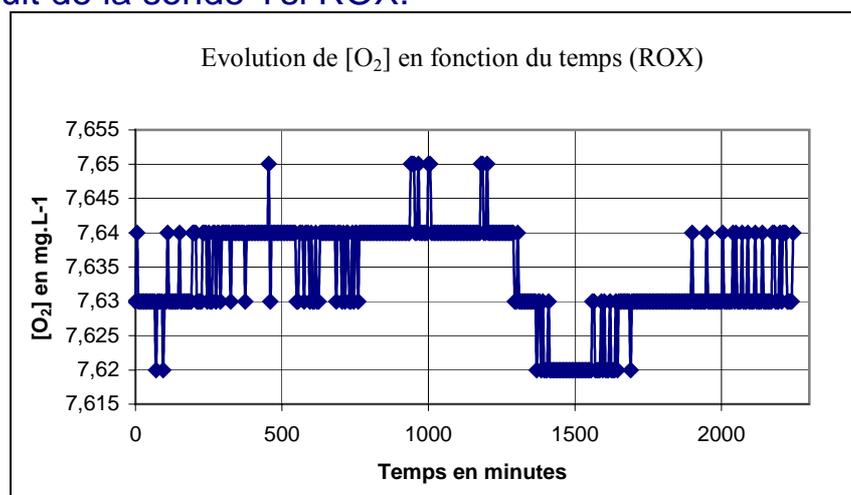
Dans son ensemble le signal du capteur Ysi Rapidpulse reste stable, mais les valeurs de concentration en oxygène fluctuent légèrement. Elles varient entre $8,04 \text{ mg.L}^{-1}$ et $8,12 \text{ mg.L}^{-1}$, sur une période de 16 heures environ.

Moyenne de la concentration en $O_2 =$	$8,08 \text{ mg.L}^{-1}$
écart type de la concentration en $O_2 =$	$0,021$

Comme il s'agit d'une série de mesure, on une erreur statistique correspondant à deux fois l'écart type peut être appliquée comme incertitude, soit $\pm 0,042 \text{ mg.L}^{-1}$

La concentration moyenne en oxygène dissous est donc de $8,08 \text{ mg.L}^{-1}$ à $\pm 0,05 \text{ mg.L}^{-1}$

2.1.2. Bruit de la sonde Ysi ROX:



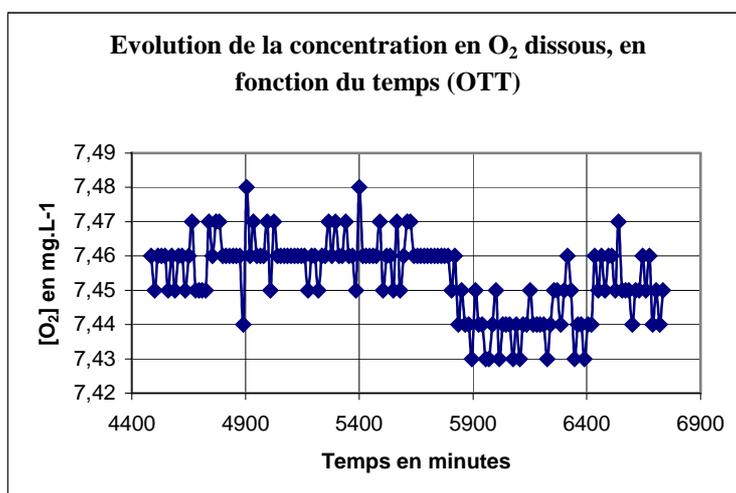
(Figure 9: Evolution de la concentration de $[O_2]$ en fonction du temps de la sonde ROX

Les résultats (Figure 9) montrent que les valeurs sont relativement stables dans le temps, le maximum relevé étant à $7,65 \text{ mg.L}^{-1}$, et le minimum à $7,62 \text{ mg.L}^{-1}$ sur une période de 38 heures.

Moyenne de la concentration en $O_2 =$	$7,63 \text{ mg.L}^{-1}$
Ecart type de la concentration en $O_2 =$	$0,007$

On estime une incertitude comme précédemment, à deux fois l'écart type : 0.014
 Concentration en oxygène = $7,63 \text{ mg.L}^{-1}$, à $\pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$

2.1.3. Bruit de la sonde OTT



(Figure 10: Evolution de la concentration de $[O_2]$ en fonction du temps de la sonde OTT)

Pour le capteur de la sonde OTT la concentration en oxygène dissous varie peu, le maximum relevé étant de $7,48 \text{ mg.L}^{-1}$ et le minimum à $7,43 \text{ mg.L}^{-1}$ sur une durée de 38 heures.

Moyenne de la concentration en $O_2 =$	$7,45 \text{ mg.L}^{-1}$
écart type de la concentration en $O_2 =$	$0,011$

L'incertitude estimée de la même façon que précédemment, est évaluée à $\pm 0.03 \text{ mg.L}^{-1}$

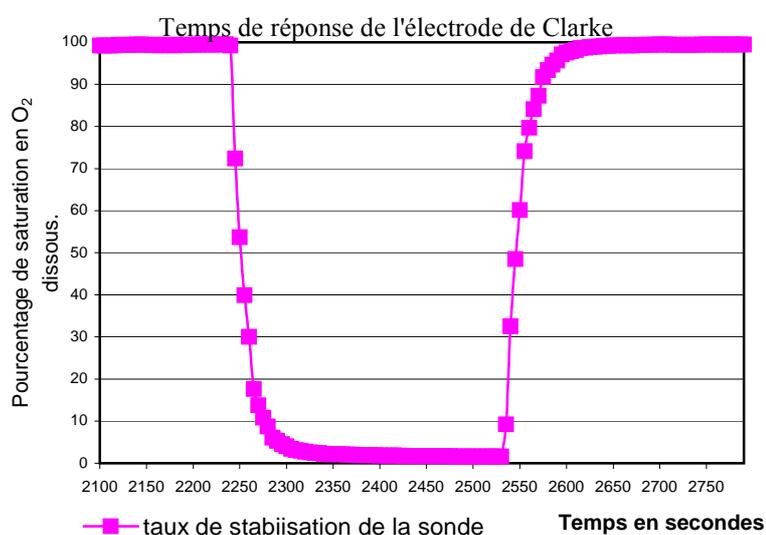
La concentration moyenne en oxygène dissous calculée est de $7,45 \text{ mg.L}^{-1}$ à $\pm 0,03 \text{ mg.L}^{-1}$.

2.2. Temps de réponse des sondes soumises à un brusque changement de concentration en oxygène

2.2.1. Electrode de Clarke YSI (Figure 11)

En phase descendante, le temps de stabilisation à :

- 63 % de la gamme de mesure est de 15 à 20 secondes ;
- 95% est de 50 secondes ;
- 100% est de 4 minutes.

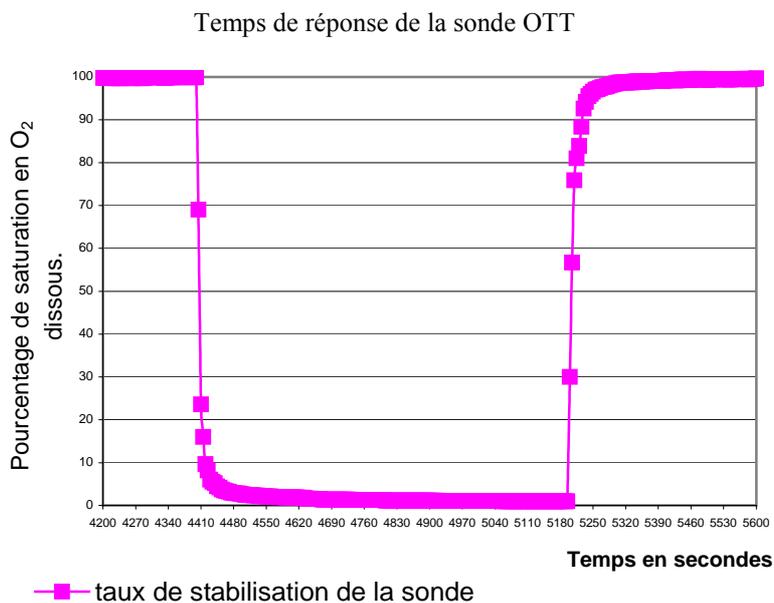


(Figure 11 : temps de réponse de l'électrode de Clarke)

En phase montante, le temps de stabilisation à :

- 63 % est de 10 à 15 secondes ;
- 95% est de 60 secondes ;
- 100% est de 4,4 minutes.

2.2.2. Capteur OTT- LDO



(Figure 12: temps de réponse de la sonde OTT)

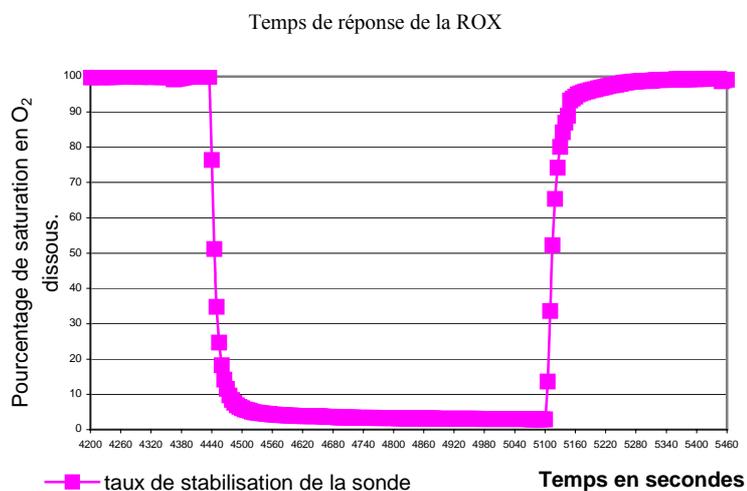
En phase descendante (Figure 12), le temps de stabilisation à :

- 63 % est de 5 à 10 secondes ;
- 95% est de 45 secondes ;
- 100% est de 10,9 minutes.

En phase montante (Figure 12), le temps de stabilisation à :

- 63 % est de 10 à 15 secondes ;
- 95% est de 45 secondes ;
- 100% est de 10,8.

2.2.3 Capteur Ysi ROX



(Figure 13: temps de réponse de la sonde ROX)

En phase descendante, le temps de stabilisation à :

- 63 % est de 10 à 15 secondes ;
- 95% est de 85 secondes ;
- 100% est de 9 minutes.

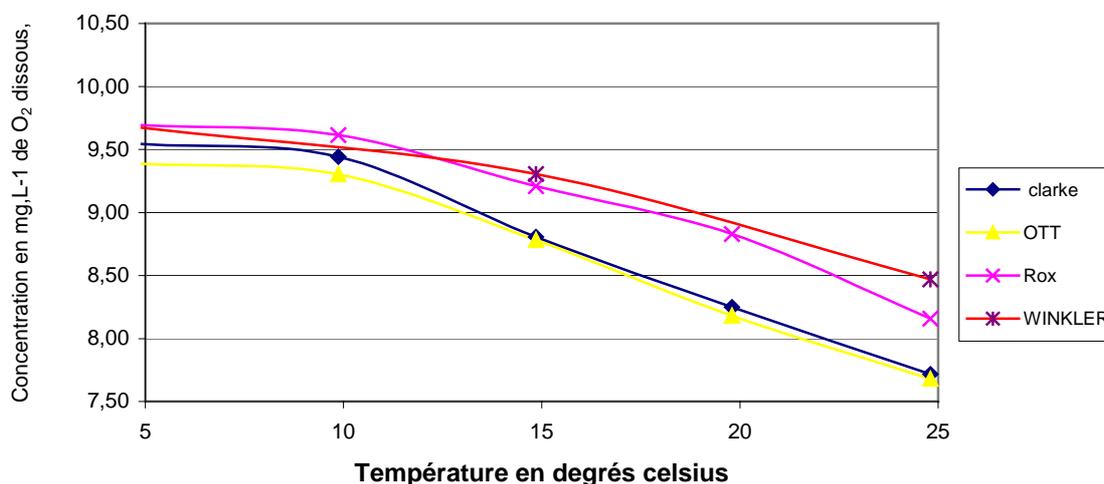
En phase montante, le temps de stabilisation à :

- 63 % est de 15 à 20 secondes ;
- 95% est de 70 secondes ;
- 100% est de 11,8 minutes.

2.3. Evolution de la concentration en oxygène dissous en fonction de la salinité et de la température

2.3.1. A salinité forte (33)

Concentration en O₂ dissous, en fonction de la température à salinité forte.



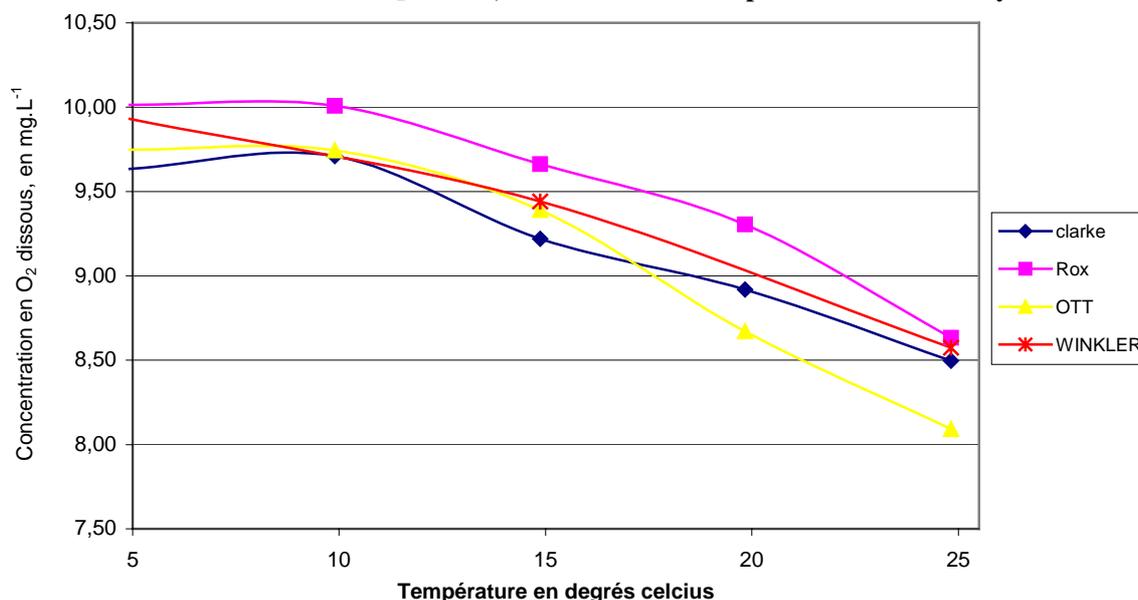
(Figure 14: influence de la température à salinité forte)

Ces résultats montrent que :

- Les trois sondes sont assez proches les unes des autres et le taux d'oxygène régresse quand la température augmente.
- Les analyses Winkler confirment bien ce que les sondes nous indiquent, notamment pour le capteur Ysi-Rox.
- L'écart entre la référence et les sondes augmente avec l'augmentation de température.

2.3.2. A salinité moyenne (15)

Concentration en O₂ dissous, en fonction de la température à salinité moyenne.

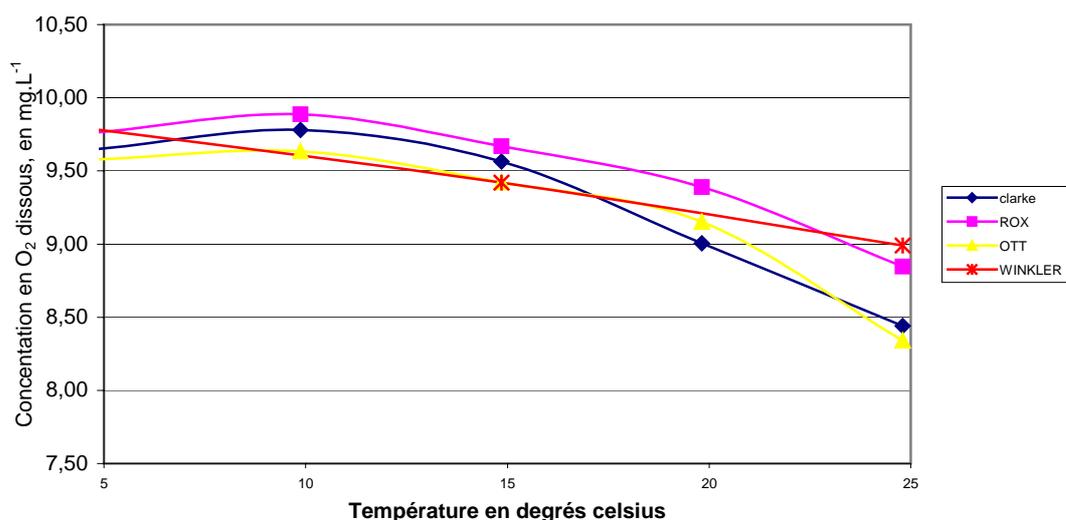


(Figure 15 : influence de la température à salinité moyenne)

A salinité moyenne, les remarques des résultats précédents (§ 2.3.3.) sont toujours valables. Les valeurs mesurées par les sondes évoluent globalement de la même manière que les mesures Winkler. Les mesures de l'électrode de Clarke fluctuent cependant moins qu'en forte salinité, et se situent entre les deux capteurs optiques au-delà de 18 °C.

2.3.3. A salinité faible (8)

Concentration en O₂ dissous, en fonction de la température à salinité faible.



(Figure 16: influence de la température à salinité faible)

A faible salinité les sondes se suivent bien et sont très proches des valeurs Winkler. Aux températures extrêmes (5°C et 25 °C), la ROX est cependant plus proche de l'analyse Winkler. Dans l'ensemble le capteur Ysi- ROX est le capteur qui concorde le plus avec les valeurs de référence.

2.4. Comparaison avec les prélèvements Winkler

Les tableaux ci dessous (Tableaux 1, 2 & 3) présentent l'écart observé, en concentration en oxygène dissous, entre les indications des capteurs et les analyses Winkler, pour les températures à 5, 15 et 25 °C.

A salinité forte

Température de consigne	Température vraie (°C)	[O ₂] mesuré - [O ₂]référence winkler (mg.L ⁻¹)		
		Electrode de Clarke YSI	Capteur ROX	Capteur OTT
	AOIP			
5 °C	4,914	-0,13	0,02	-0,29
15°C	14,852	-0,50	-0,09	-0,53
25°C	24,802	-0,75	-0,31	-0,79

(Tableau n°1 : écart des mesures des capteurs et des valeurs de référence à forte salinité)

A salinité moyenne

Température de consigne	Température vraie (°C)	[O ₂] mesuré - [O ₂]référence winkler (mg.L ⁻¹)		
		Electrode de Clarke YSI	Capteur ROX	Capteur OTT
	AOIP			
5 °C	4,93	-0,30	0,08	-0,18
15°C	14,78	-0,22	0,22	-0,05
25°C	24,824	-0,08	0,06	-0,48

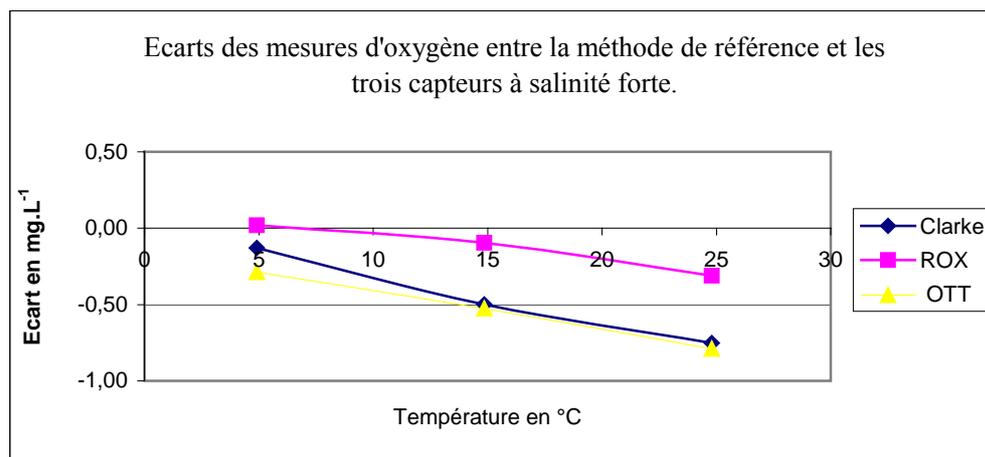
(Tableau n°2 : écart des mesures des capteurs et des valeurs de référence à moyenne salinité)

A salinité faible

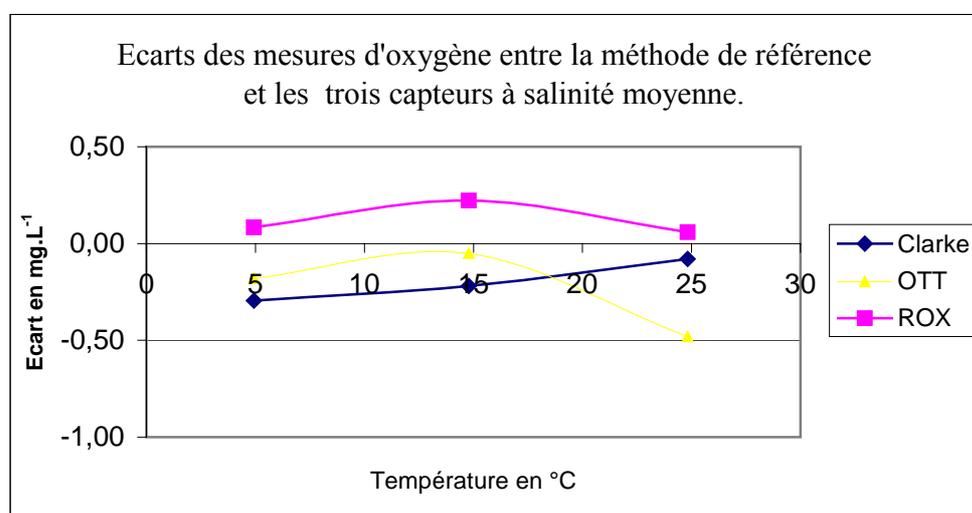
Température de consigne	Température vraie (°C)	[O ₂] mesuré - [O ₂] référence winkler (mg.L ⁻¹)		
		Electrode de Clarke YSI	Capteur ROX	Capteur OTT
	AOIP			
5 °C	4,914	-0,13	-0,02	-0,20
15°C	14,852	0,14	0,25	0,00
25°C	24,802	-0,55	-0,14	-0,65

(Tableau n°3 : écart des mesures des capteurs et des valeurs de référence à faible salinité)

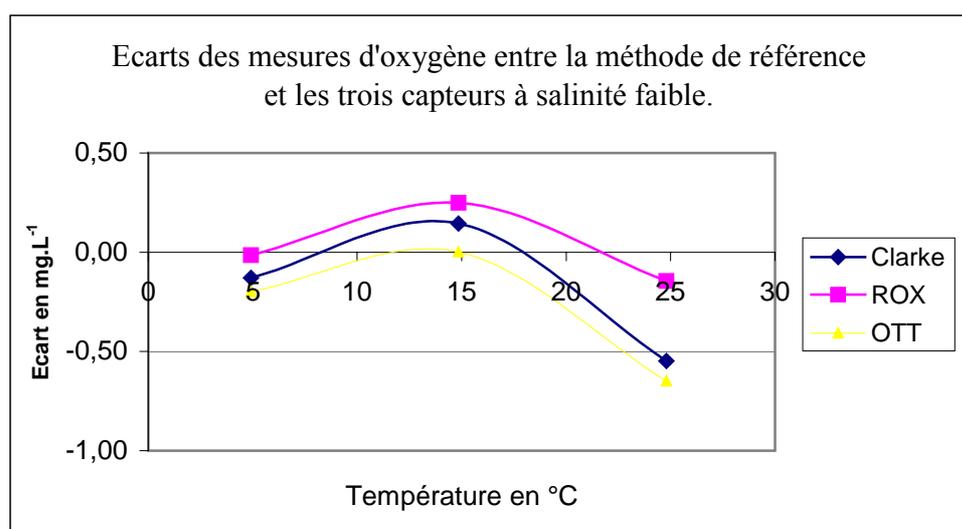
On a relevé le plus grand écart pour le capteur OTT-LDO à salinité forte, à 25°C qui est de 0.79 mg.L⁻¹



(Figure 17: écarts des mesures en O_2 dissous entre les capteurs et la méthode de référence à salinité forte)



(Figure 18: écarts des mesures en O_2 dissous entre les capteurs et la méthode de référence à salinité moyenne)



(Figure 19 : écarts des mesures en O_2 dissous entre les capteurs et la méthode de référence à salinité faible)

Globalement, à la vue des tableaux et des graphiques ci-dessus, le capteur Ysi-ROX est le capteur le plus juste par rapport aux mesures de références. Les capteurs Ysi-

Rapidplulse et OTT-LDO se comportent globalement de façon similaire en terme de justesse.

2.5. Incertitudes de mesure

Pour mieux aborder cette partie sur les calculs d'incertitudes, un petit rappel est donné en annexe II. Le vocabulaire employé en métrologie y est aussi rappelé (voir lexique annexe III).

L'incertitude sur la mesure de concentration d'oxygène dissous est estimée à partir des incertitudes type (u_i) de type A ou B suivantes:

- L'écart type le plus pénalisant observé sur les différentes séries de triplicats effectués par méthode Winkler ;
- La résolution de la sonde du titreur Winkler ;
- L'écart type le plus pénalisant calculé sur les séries de dix mesurages effectués avec la sonde considérée ;
- La résolution de la sonde considérée.

Chaque incertitude type est divisée en fonction de la loi de distribution qui lui est associée.

L'incertitude composée (u_c) est la racine carrée de la somme quadratique des incertitudes types retenues.

L'incertitude composée élargie (U) est l'incertitude composée, multipliée par un facteur k égale à deux

Les tableaux 4 à 7 présentent les différentes composantes d'incertitude de la mesure de concentration en oxygène dissous exprimée en mg.L^{-1} pour les différents capteurs.

2.5.1. Tableau des écarts types obtenus suite aux triplicats Winkler effectués

	5 °C	15°C	25°C
	Concentration en O2 en mg.L^{-1}		
Salinité forte			
	9,67	9,36	8,51
	9,67	X	8,37
	9,68	9,25	8,53
Moyenne	9,67	9,31	8,47
Ecart type	0,01	0,08	0,09
Salinité moyenne			
	X	9,42	X
	9,94	9,48	8,54
	9,92	9,42	8,61
Moyenne	9,93	9,44	8,58
Ecart type	0,01	0,03	0,05
Salinité faible			
	9,76	9,46	8,90
	9,78	X	8,98
	9,80	9,38	9,09
Moyenne	9,78	9,42	8,99
Ecart type	0,02	0,06	0,10

(Tableau 4 : écarts type obtenus suite aux mesurages Winkler)

L'incertitude sur les analyses Winkler a aussi été estimée en prenant en compte l'incertitude sur la justesse de la méthode et l'écart type le plus pénalisant sur la série d'analyse Winkler. Le tableau ci dessous (Tableau 4) donne le détail des composantes d'incertitudes.

L'écart type le plus pénalisant sur la méthode Winkler est de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de concentration en oxygène dissous.

2.5.2. Bilan des incertitudes pour le capteur:Ysi-Rapidpulse

Le tableau ci dessous présente les différentes composantes d'incertitudes, ainsi que les différents calculs menant à l'incertitude élargie de la mesure en oxygène dissous, pour le capteur à membrane

Ysi Rapidpulse			
Incertitude type.	Valeur	Loi de distribution	u
u_{t1} : Résolution Winkler (q)	0,01	$0.01 / \sqrt{12}$	0,00001
u_{t2} : Ecart type Winkler	0,1	0.1^2	0,01000
u_{t3} : Ecart type Ysi Rapidpulse	0,008	0.008^2	0,00006
u_{t4} : Résolution Ysi Rapidpulse	0,01	$0.01 / \sqrt{12}$	0,00001
Incertitude composée: (racine carrée de la somme quadratique de u_c)		$u_c =$	0.10
		$U = u_c * k =$	0,20

(Tableau n° 5 : bilan d'incertitude du capteur Ysi-Rapidpulse)

2.5.3. Bilan des incertitudes pour la sonde YSI-ROX

Le tableau ci dessous présente les différentes composantes d'incertitudes, ainsi que les différents calculs menant à l'incertitude élargie de la mesure en oxygène dissous effectué avec la sonde YSI ROX.

Ysi ROX			
Incertitude type.	Valeur	Loi de distribution	u
u_{t1} : Résolution Winkler (q)	0,01	$0.01 / \sqrt{12}$	0,00001
u_{t2} : Ecart type Winkler	0,10	0.10^2	0,01000
u_{t3} : Ecart type Ysi Rox	0,008	0.008^2	0,00006
u_{t4} : Résolution Ysi Rox	0,01	$0.01 / \sqrt{12}$	0,00001
Incertitude composée: (racine carrée de la somme quadratique de u_c)		$u_c =$	0.10
		$U = u_c * k =$	0,20

(Tableau n 6: bilan d'incertitude de la sonde Ysi-ROX)

2.5.4. Bilan des incertitudes pour le capteur OTT-LDO

Le tableau ci dessous présente les différentes composantes d'incertitudes, ainsi que les différents calculs menant à l'incertitude élargie de la mesure en oxygène dissous effectué avec le capteur OTT-LDO.

OTT-LDO			
Incertitude type.	Valeur	Loi de distribution	
		u	
u _{t1} : Résolution Winkler (q)	0,01	$0.01 / \sqrt{12}$	0,00001
u _{t2} : Ecart type Winkler	0,1	0.1^2	0,01000
u _{t3} : Ecart type OTT	0,016	0.016^2	0,00026
u _{t4} : Résolution OTT	0,01	$0.01 / \sqrt{12}$	0,00001
Incertitude composée: (racine carrée de la somme quadratique de u _c)		u _c =	0,10
		U= u _c *k =	0,20

(Tableau n 7: bilan d'incertitude du capteur OTT-LDO)

2.6. Vérification

Une fois les incertitudes de mesures calculées, une vérification métrologique peut être réalisée, afin de répondre aux exigences du LERN en matière d'assurance qualité.

Un capteur est métrologiquement jugé conforme si l'addition des valeurs absolues de l'incertitude de mesure (U) et de l'erreur de justesse (E_j) est inférieure ou égale à l'EMT

Avec:

- L'EMT au LERN est de $\pm 0,5$ mg/l pour l'oxygène dissous.
- Ecart : écart de justesse entre la valeur de la sonde et la valeur de référence.

L'écart à 15 °C, est principalement pris en compte car il correspond en moyenne, à la température de l'eau de mer dans l'année.

Vérification Ysi-Rox:

$$|U|+|E_j| = (0,20 + 0,09) \text{ mg.L}^{-1} = \pm 0.29 \text{ mg.L}^{-1}$$

(c.f écart tableau n°1)

A la fin de cette expérience, et suite au calcul d'incertitude réalisé, ce capteur est déclaré conforme puisque $|U+\text{écart}|$ est inférieur à l'EMT.

Vérification OTT-LDO:

$$|U|+|E_j| = (0,2 + 0,53) \text{ mg.L}^{-1} = \pm 0.74 \text{ mg.L}^{-1}$$

(c.f écart tableau n°1)

A la fin de cette expérience, et suite au calcul d'incertitude réalisé, ce capteur est déclaré non conforme puisque $|U+\text{écart}|$ est supérieur à l'EMT.

Vérification Ysi-Rapidpulse:

$$|U|+|E_j| = (0,20+0,5) \text{ mg.L}^{-1} = \pm 0.70 \text{ mg.L}^{-1}$$

(c.f écart tableau n°1)

A la fin de cette expérience, et suite au calcul d'incertitude réalisé, ce capteur est déclaré non conforme puisque $|U+\text{écart}|$ est supérieur à l'EMT.

3. DISCUSSION

La détermination des incertitudes de mesure pour les capteurs OTT-LDO, Ysi- Rox et électrode de Clarke «Ysi-Rapidpulse » a été obtenue suite à des essais effectués en bain d'étalonnage. Les 3 types de capteurs ont été immergés dans des bains de salinités différentes, et soumis à une variation de température comprise entre 5 et 25°C.

Les données de référence nécessaires ont été obtenues par l'analyse d'échantillons Winkler, réalisés tout au long des tests.

En corollaire, ces travaux ont permis d'évaluer le bruit des différents capteurs, ainsi que leur temps de réponse, notamment quand ils sont soumis à de fortes variations du milieu de mesure.

3.1. Bruit des sondes

Ce test a été effectué dès le début de l'étude. Nous avons déterminé une incertitude de mesure « intermédiaire » en se basant sur l'écart type expérimental, afin de pouvoir d'emblée comparer cette incertitude de mesure observée à celles annoncées par les différents constructeurs. Cette méthode statistique est basée sur la distribution d'une loi normale, à un seuil de signification de 95%.

Pour l'électrode Ysi-Rapidpulse, nous avons calculé, par cette méthode, une incertitude de mesure de $\pm 0,042 \text{ mg.L}^{-1}$. Les données du constructeur nous indiquaient une incertitude de $\pm 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

En fait la suite de l'expérience a confirmé l'incertitude de mesure annoncée par Ysi ($\pm 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$) et infirmée celle annoncée par OTT ($\pm 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$)

De plus les deux capteurs optiques ont présenté quasiment le même écart type.

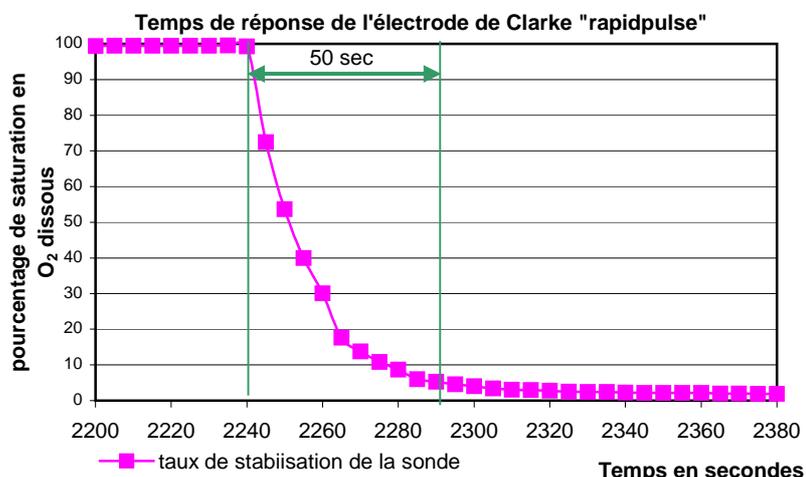
Ce test préliminaire laisse supposer, qu'en terme de fidélité, les deux capteurs optiques sont équivalents.

Pour l'électrode Ysi-Rapidpulse, la dispersion des valeurs reste satisfaisante dans l'ensemble, même si elle est moins performante en terme de fidélité que les deux capteurs optiques.

3.2. Temps de réponse des différents capteurs

Le temps de réponse des ces trois capteurs est une caractéristique importante lors de mesurages *in situ*. En effet, le temps de réponse est un facteur important qui influe sur la

qualité des résultats obtenus. Un temps de réponse élevé peut gommer certains résultats, ou induire des décalages qui peuvent être préjudiciables notamment dans la réalisation de profils verticaux *in situ*. En tout état de cause, le pas d'échantillonnage doit tenir compte du temps de réponse.



(Figure 20: temps de réponse de l'électrode de Clarke)

Le temps de réponse du capteur Ysi- Rapidpulse a été évalué à 50 secondes, à 95 % de stabilisation.

	Ysi- Rapidpulse	Ysi-Rox	OTT-LDO
63%	15 à 20 sec	15 à 20 sec	5 à 10 sec
95%	50 sec	85 sec	45 sec
100%	4 min	9 min	11 min

(Tableau n°9 : bilan des temps de réponse des capteurs)

Au regard des résultats obtenus, les deux capteurs optiques semblent mettre beaucoup plus de temps que le capteur Ysi- Rapidpulse à atteindre la stabilisation à 100 % de saturation. En fait, les deux capteurs optiques sont plus sensibles aux moindres variations du taux d'oxygène, alors que le capteur Ysi-Rapidpulse ne les détecte pas en dessous d'un certain seuil. Ainsi de très faibles variations passeront inaperçues, ce qui contribue à donner une apparence de meilleure stabilité de ce capteur.

Au final le seuil de 95%, est retenu en tant que seuil de stabilité des capteurs. En effet ce rabaissement de 5 % du seuil est permmissible car le LERN s'est fixé une EMT de $\pm 0,5$ mg.L⁻¹ sur la mesure d'oxygène dissous.

Une variation de 0,5 mg.L⁻¹ correspond, en pourcentage de saturation, à 6% d'oxygène dissous. Ces capteurs peuvent donc être considérés comme stables dès qu'ils atteignent 94% de la valeur maximale.

Par commodité, et par précaution, le seuil à 95% est retenu pour ce test.

Pour les trois types de capteurs, nous avons obtenu, au seuil de 95%, les temps de réponse suivants :

- Capteur Ysi-Rapidpulse : 50 secondes.
- Capteur OTT-LDO: 45 secondes.
- Capteur Ysi-ROX : 85 secondes.

Le capteur OTT-LDO répond le plus rapidement, avec 45 secondes pour passer d'un milieu saturé en oxygène, à un milieu anoxique, suivi par respectivement les capteurs Ysi-Rapidpulse et Ysi-ROX.

Ces temps de réponse sont conséquents, mais ce sont des résultats obtenus dans des conditions extrêmes avec une variabilité allant de 100% à 0% de saturation en oxygène, des conditions qui ne se retrouvent pas dans le milieu naturel. Ces tests ont donc permis de rendre plausible le temps de réponse annoncé par Ysi pour son capteur ROX, qui est de 12 secondes.

Pour la réalisation de profils, le capteur Ysi-Rapidpulse n'est pas à écarter.

Des profils verticaux effectués par les capteurs optiques doivent donc prendre en compte le temps de réponse. Aussi le pas de temps d'acquisition ne doit pas être inférieur à 10 secondes, et plusieurs mesures doivent être effectuées sur les paliers retenus.

3.3. Commentaire sur l'analyse Winkler

La méthode Winkler reste la méthode de référence pour le titrage de la teneur en oxygène dissous des eaux de mer. Les résultats obtenus avec cette méthode se sont avérés satisfaisants. Quelques valeurs vraisemblablement peu cohérentes dans le cas de certains triplicats ont été écartées.

Les résultats ignorés, correspondent, en fait, à des échantillons contenant des défauts : présence de bulles, ou erreurs de manipulations.

Ces résultats non pris en compte ne représentaient que 4 échantillons sur 27 soit 15% de la totalité des échantillons réalisés.

Les écarts types les plus importants correspondaient à des mesures effectuées à 25 °C.

L'écart le plus important observé à cette température entre les valeurs fournies par les capteurs d'une part, et les titrages Winkler d'autre part, peut partiellement s'expliquer par une moins bonne répétabilité des résultats obtenus avec la méthode de référence, pour des raisons inconnues.

	5 °C	15°C	25°C
	Concentration en O2 en mg/l		
Salinité forte			
	9,67	9,36	8,51
	9,67	X	8,37
	9,68	9,25	8,53
Moyenne	9,673	9,305	8,47
Ecart type	0,005774	0,07778175	0,087
Salinité moyenne			
	X	9,42	X
	9,94	9,48	8,54
	9,92	9,42	8,61
Moyenne	9,93	9,44	8,57
Ecart type	0,014142	0,03464102	0,049
Salinité faible			
	9,76	9,46	8,90
	9,78	X	8,98
	9,80	9,38	9,09
Moyenne	9,8	9,42	8,99
Ecart type	0,02	0,05656854	0,095

X: Mesures non retenues
(Tableau n°10 : bilan des résultats Winkler)

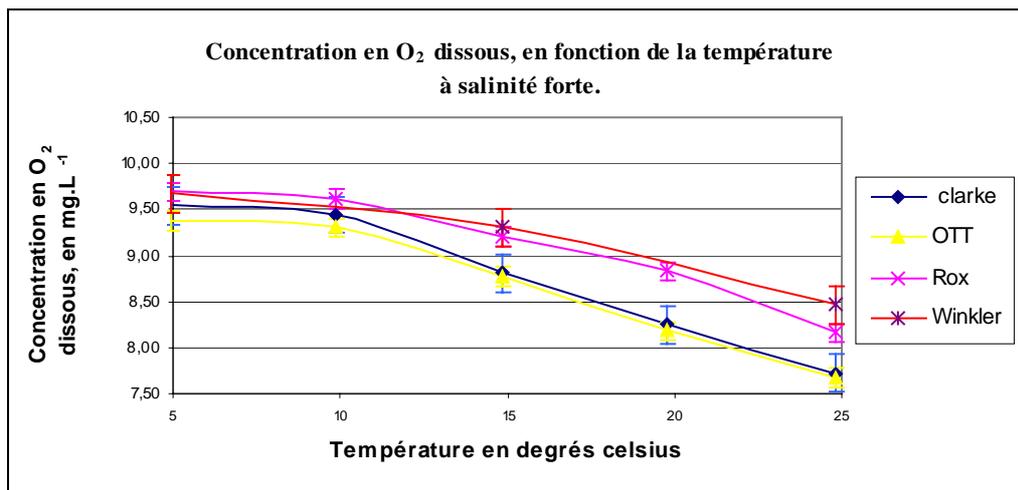
Plus généralement le manque d'expérience dans la réalisation des prélèvements peut avoir fait perdre quelques dixièmes de milligramme par litre en précision. Enfin, il est bon de noter que les résultats les moins bons sont observés à 25°C, température qui n'est pas atteinte en mer de la Manche. Ces écarts obtenus à 25°C ne sont pas à rejeter, mais devront être analysés avec un peu plus de prudence.

Ceci dit, cette méthode de référence pose un réel problème en terme de calcul d'incertitude. En effet en terme de fidélité, cette méthode donne des résultats moins

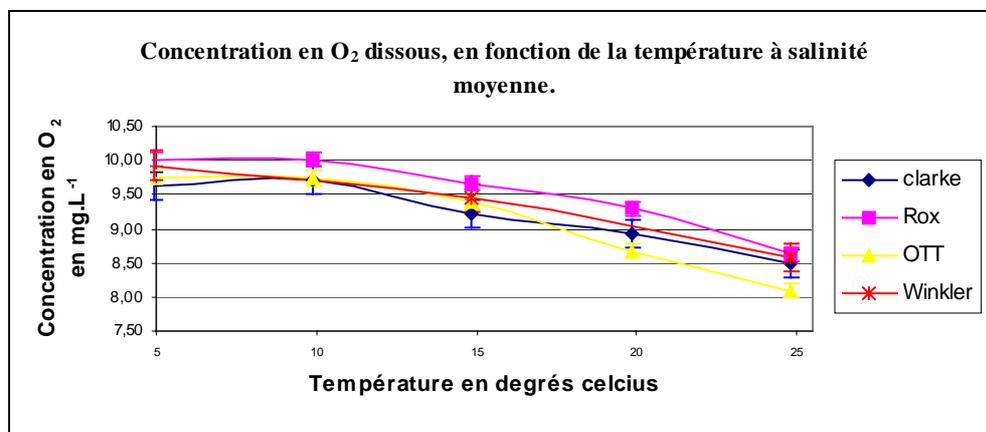
bons que ceux obtenus par les capteurs, notamment optiques. Par contre lorsque les valeurs obtenues par les différents capteurs suite à un calibrage dans un air saturé à 100%, sont comparées aux valeurs théoriques, les capteurs s'avèrent très justes, à quelques centièmes de milligrammes près.

3.4. Incertitudes de mesure, résultats et commentaires

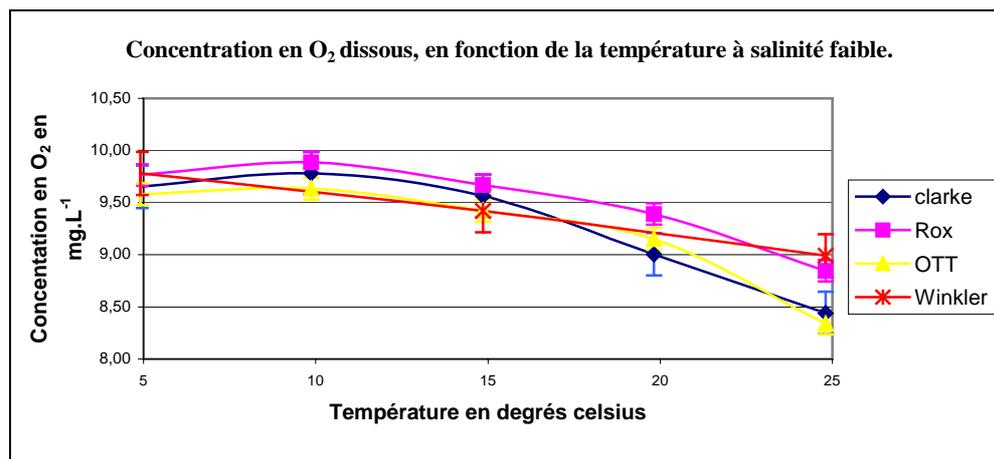
Les résultats finaux sont présentés dans les figures 14, 15 & 16, associés aux incertitudes composées élargies calculées.



(Figure 21: représentation de l'influence de la température à salinité forte avec les barres d'incertitudes)



(Figure 22: représentation de l'influence de la température à salinité moyenne avec les barres d'incertitudes)



(Figure 23: représentation de l'influence de la température à salinité faible avec les barres d'incertitudes)

Les incertitudes calculées sont donc de $\pm 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$ pour les trois capteurs.

Au regard des courbes ci-dessus nous observons que les capteurs se comportent globalement de manière assez linéaire.

Comme dit précédemment, le capteur Ysi-ROX est le capteur qui concorde le plus avec les analyses Winkler, quelles que soient les salinités et températures considérées.

Néanmoins comme évoqué dans le paragraphe précédent, le bilan d'incertitude pourrait être bien meilleur, au regard des capacités de ces capteurs, notamment les capteurs optiques, si la méthode de référence Winkler était plus fidèle. En effet cette composante est celle qui influe le plus dans un calcul d'incertitude.

Vue la bonne concordance entre les abaques de concentration théorique de mg.L^{-1} d'oxygène dans l'air, et les résultats des différents capteurs, un bilan d'incertitude basé sur cette référence donnerait des résultats bien meilleurs, et sans doute plus en adéquation avec la capacité de ces capteurs, notamment optiques.

3.5 Justesse et conformité des capteurs étudiés

Les résultats Winkler ont permis d'étalonner les différents capteurs, et donc de quantifier l'erreur de justesse en fin d'expérience.

En terme de justesse, le capteur Ysi-ROX s'est avéré le plus performant, et est le seul capteur à être conforme au regard de l'EMT du LERN.

Pour les capteurs Ysi-Rapidpulse et OTT-LDO, les résultats sont importants en terme d'écart. Ils ont d'ailleurs été déclarés non conformes à 25°C , en fin d'expérimentation.

Les capteurs OTT-LDO et Ysi-Rapidpulse réagissent de la même façon à forte salinité, avec un même écart, qui s'est révélé être assez important à 25°C .

Comme dit précédemment, cet écart est celui qui a été estimé au moins juste, suite aux problèmes rencontrés lors de l'échantillonnage Winkler à 25°C .

De plus, l'écart entre le capteur OTT-LDO et les valeurs de référence croît avec l'augmentation de température.

Les écarts de justesse observés à 25°C ayant conduit à des non conformités ne sont pas pour autant la preuve d'une mauvaise qualité des matériels concernés.

Les capteurs ont été calibrés ou vérifiés seulement en début d'expérience. De plus les capteurs ont été en fonctionnement plusieurs jours consécutifs, et soumis à de nombreuses et brusques variations de milieu, tant en oxygène dissous, qu'en température et salinité. En utilisation courante en océanographie, les capteurs fonctionnent dans des milieux plus homogènes.

Une justesse peut toujours être corrigée (correction après étalonnage ou calibrage). Une dérive peut aisément être contrôlée par une périodicité de vérification adéquate.

Enfin, le capteur OTT-LDO n'a pas été calibré avant le début de l'expérience, le contrôle dans l'air ayant été satisfaisant. Durant l'expérience ce capteur, à l'inverse du Ysi-ROX, s'est avéré plus juste que les autres capteurs lors des contrôles dans l'air, mais *a contrario* moins juste lors des mesurages effectués dans l'eau.

Quant au capteur Ysi-Rapidpulse, il s'est révélé assez performant, et comparable aux capteurs optiques.

4. CONCLUSION

Les temps de réponse, conséquents, notamment pour les capteurs optiques, doivent être pris en compte pour définir la vitesse de réalisation de profils verticaux. Ces résultats vont être intégrés par le laboratoire d'hydrologie du LERN qui donc va faire évoluer ses protocoles relatifs à la réalisation de profils.

Cette expérience a montré que des calibrages et étalonnages de capteurs sont réalisables dans l'eau, mais qu'ils demandent une bonne maîtrise du titrage Winkler.

Une solution intermédiaire pourrait être envisagée pour effectuer des calibrages dans l'eau : doter le LERN d'un capteur optique de référence, étalonné et calibré à l'aide de titrages Winkler réalisés par du personnel compétent dans cette méthode.

Dans l'attente de la mise en place de cette solution alternative, il est préférable de continuer à calibrer les différents capteurs dans de l'air saturé en oxygène dissous, comme préconisé par les différents constructeurs.

Le manque de fidélité de la méthode Winkler est handicapante en terme de calcul; d'incertitude. Cette réalité masque le net gain en terme de justesse, fidélité et dérive que représentent les capteurs optiques par rapport aux capteurs à membrane. En effet les écarts types obtenus avec les mesurages des trois types de capteurs sont plus faibles, notamment pour les capteurs optiques, que celui obtenu avec la méthode Winkler. Par contre la méthode de calibrage dans de l'air saturé donne des résultats extrêmement concluants. En effet, les résultats obtenus, quand on compare les valeurs de référence issues des abaques aux mesurages, sont toujours très proches, principalement pour les capteurs optiques. Un calcul d'incertitude en partant de cette méthode donnerait des résultats bien meilleurs, et plus représentatifs de la qualité métrologique de ces capteurs.

Les résultats des constats de vérification effectués par rapport aux EMT actuellement en vigueur au LERN, ont, durant cette expérience, conduit à la mise en non-conformité des capteurs OTT-LDO et Ysi Rapidpulse.

Ces résultats peuvent néanmoins être relativisés, les écarts obtenus, parfois importants, pouvant être qualifiés d'extrêmes, vus la longueur des tests effectués et les changements nombreux de milieu de mesure auxquels ont été soumis les capteurs. De plus ces écarts et dérives peuvent être maîtrisés aisément par un suivi métrologique périodique approprié, notamment pour les capteurs optiques qui sont stables dans le temps, dans des conditions normales d'utilisation ;

Néanmoins un abaissement des tolérances en vigueur au LERN ne peut être envisagé, comme escompté en début d'expérience. Cette EMT de $\pm 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ est limitée par rapport aux incertitudes de mesures calculées qui sont pour les trois capteurs de $\pm 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

Annexes

Bibliographie

Ref .1 : Site Internet de l'institut IFREMER : www.ifremer.fr

Ref . 2 : AFNOR : livre : « estimer l'incertitude », C.Perruchet - M.PRIEL.

Ref . 3 : AFNOR : dictionnaire pratique de la métrologie, Christophe Bindi.

Ref. 4 : IFREMER : livre : « Hydrologie des écosystèmes marins, paramètres et analyses », Alain Aminot - Roger Kérouel

Ref . 5 : Site Internet : www.mesures.com

Ref . 6 : Site Internet : www.ac-amiens.fr

Ref . 7 : Site Internet : www.yssi.com

Ref . 8 : Site Internet : www.aanderaa.com

Ref. 9 : Ysi Environmental Operation Manual

Ref. 10 : Maîtrise d'une chaîne de mesures de température et calcul des incertitudes associées : Rapport de stage Sylvain Hue 2004.

Ref. 11 : Vérification et étalonnage des balances et calcul des incertitudes associées : Rapport de stage de Aline Keryhuel 2005.

Ref. 12 : Etude métrologique d'une optode d'oxygène dissous Aanderaa : rapport d'étude, ERT/IC- E.Loaëc- L.Delauney