



# Mesure de l'oxygène dissous

DIY Oceanography BZH meeting#5

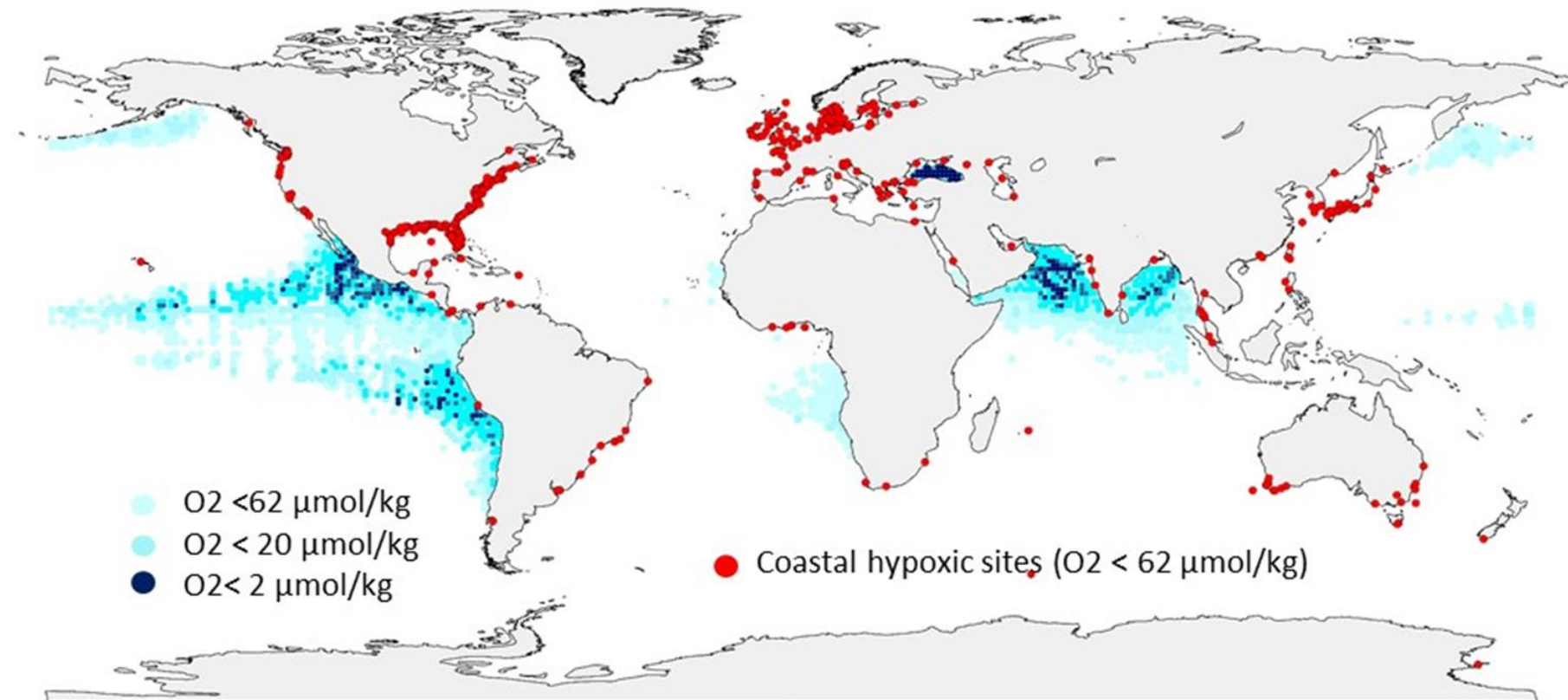
28 novembre 2024

Anne Daniel - IFREMER DYNECO/PELAGOS

# Contexte

+ de 700 sites côtiers hypoxiques recensés au cours des 50 dernières années

Manque de données de qualité pour observer la déoxygenation des océans



# Processus

L' **oxygène dissous** est un paramètre vital qui gouverne la majorité des processus biologiques des écosystèmes aquatiques.

## Facteurs physiques

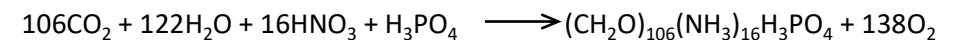
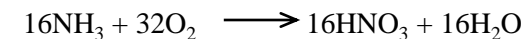
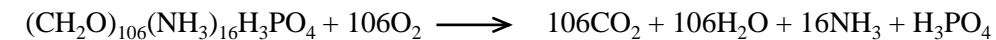
- échanges à l'interface air-eau (gain ou perte),
- diffusion et mélanges au sein de la masse d'eau

## Facteurs chimiques

- photo-oxydation (perte)
- oxydation chimique (perte)

## Facteurs biologiques

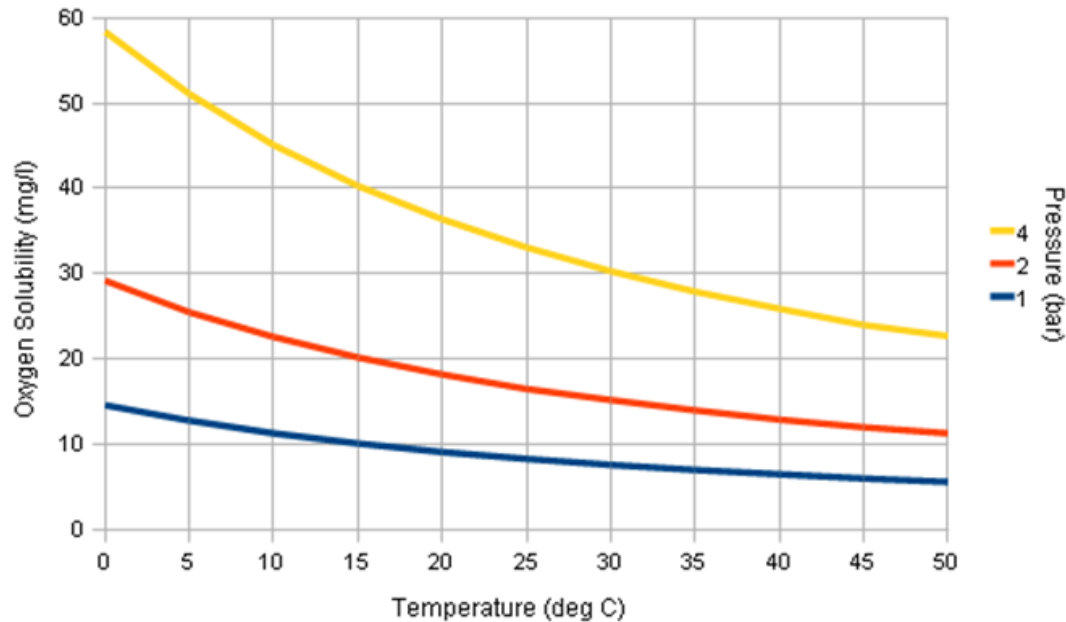
- respiration des organismes aquatiques, y compris minéralisation (perte)
- nitrification (perte)
- photosynthèse (gain)



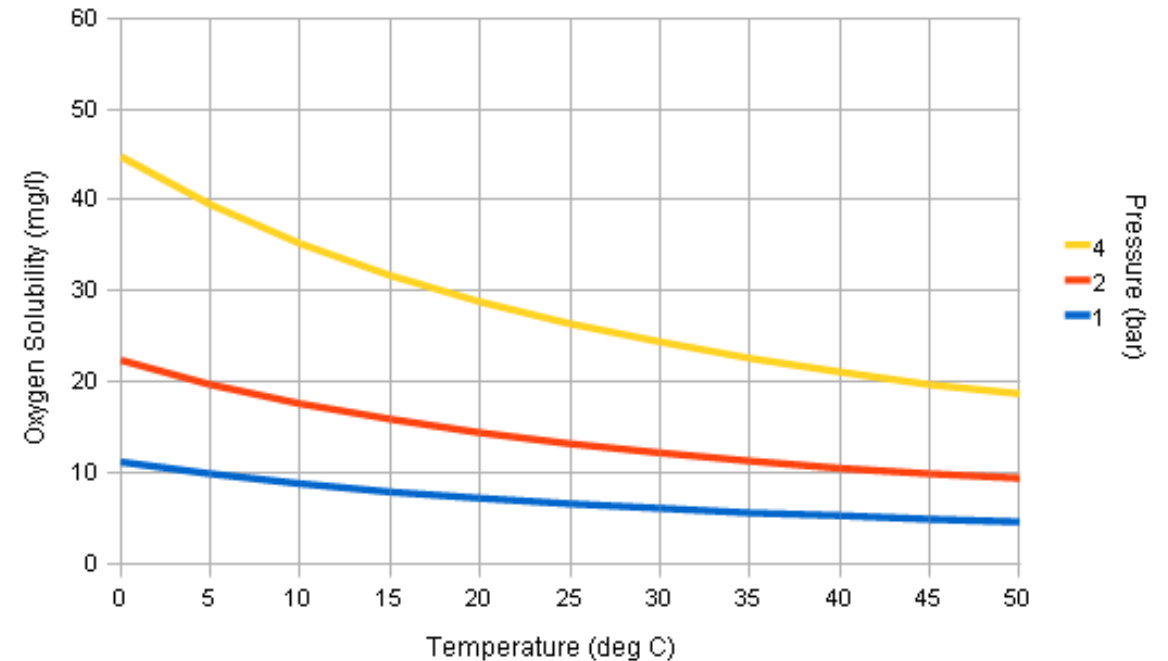
# Solubilité de l'oxygène

Solubilité (ou saturation) dépendante de la température, de la salinité, de la pression atm.

Oxygene Solubility in Fresh Water  
Salinity ~ 0



Oxygene Solubility in Sea Water  
Salinity ~ 35



# Unités d'expression de l'oxygène dissous

## Unités volumétriques

**ml/l,  $\mu\text{mol/l}$ , mg/l**

Conversions liées au volume molaire et à la masse molaire de l'oxygène

- (1)  $O_2 (\mu\text{mol/l}) = 44,6596 * O_2 (\text{ml/l})$
- (2)  $O_2 (\mu\text{mol/l}) = 31,2512 * O_2 (\text{mg/l})$
- (3)  $O_2 (\text{mg/l}) = 1,4291 * O_2 (\text{ml/l})$

## Unité gravimétrique

**$\mu\text{mol/kg}$**

Division par la masse volumique  $\rho$  de l'échantillon  
(density en anglais) en  $\text{kg/m}^3$  à 1 atm. selon Millero et al. 1981

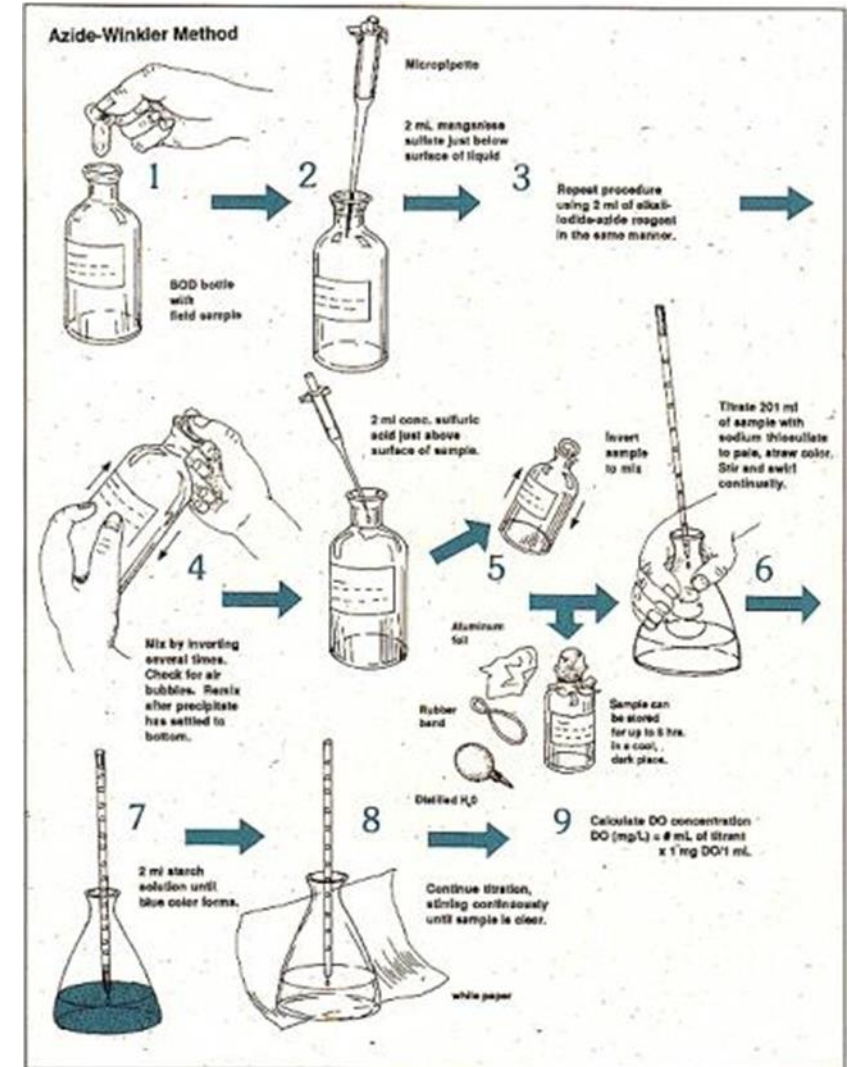
- (4)  $O_2 (\mu\text{mol/kg}) = O_2 (\mu\text{mol/l}) / \rho$

# Historique de mesure

Référence => Méthode de Winkler (1888)  
*Norme internationale ISO*

## Principe

- 1- Fixation de  $O_2$  par une solution de manganèse
- 2- Oxydation d'une solution d'iode mesurée par :  
titrage volumétrique  
ou mesure spectrophotométrique



# Historique de mesure

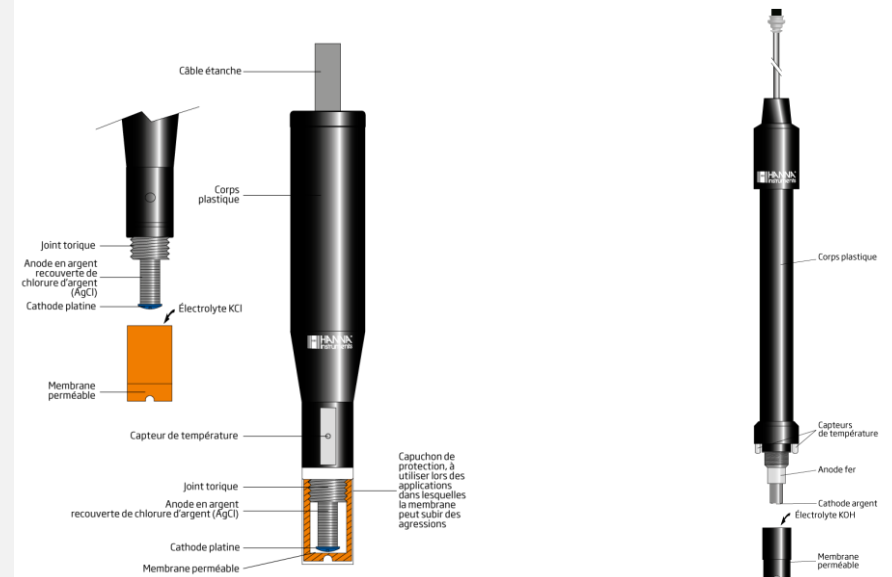
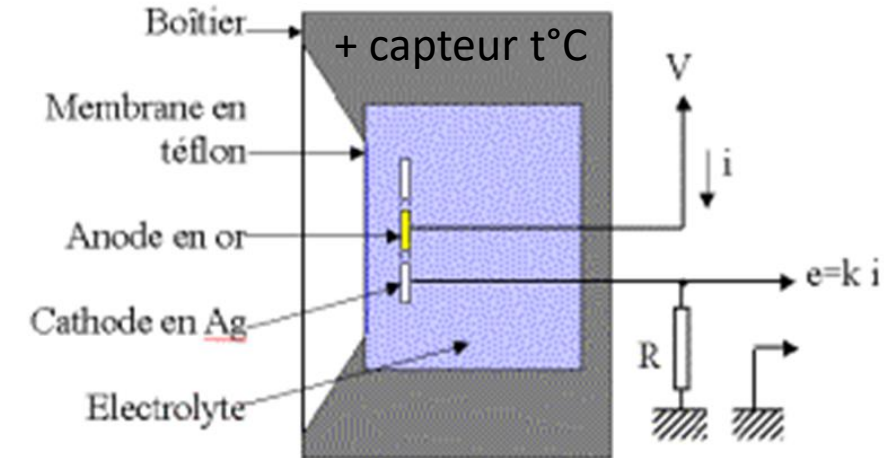
≈1950 : Electrode à membrane, dite sonde de Clark

## Principe

Cellule contenant 1 cathode + 1 anode dans un électrolyte séparé du milieu à mesurer par une membrane perméable à l'oxygène

Mesure de la réduction de l'oxygène à la cathode sous tension constante de 790 mV.

Le courant produit est proportionnel à la pression partielle de  $O_2$ . Selon loi des gaz parfaits ( $PV = nRT$ ), on obtient la concentration en  $O_2$



sonde polarographique ou galvanique



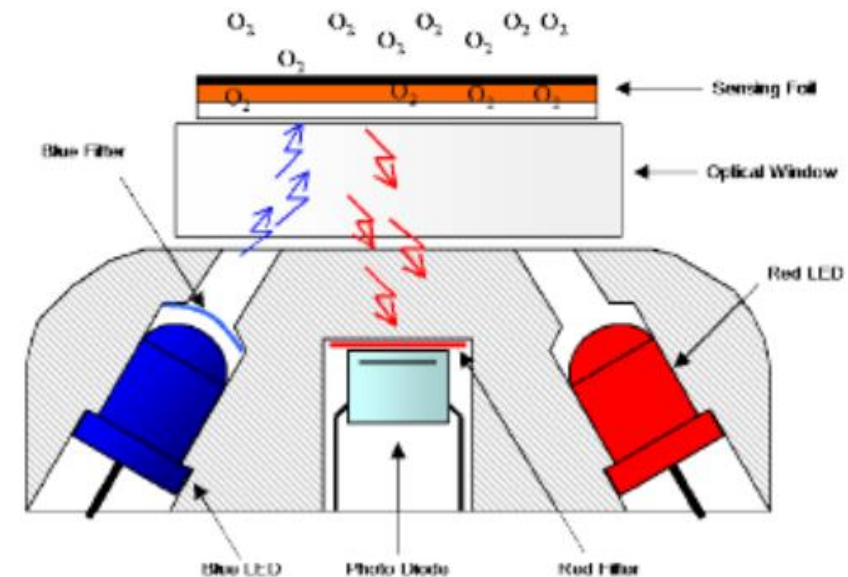
# Historique de mesure

≈2000 : apparition sur le marché d'optodes

## Principe général

1- Excitation d'un luminophore contenu dans une membrane

2- Mesure de l'énergie retransmise sur une photodiode :  
+ le signal est faible,  
+ la concentration d'O<sub>2</sub> est forte





# Fonctionnement d'une optode

## Description du foil

### - Couche optique d'isolation

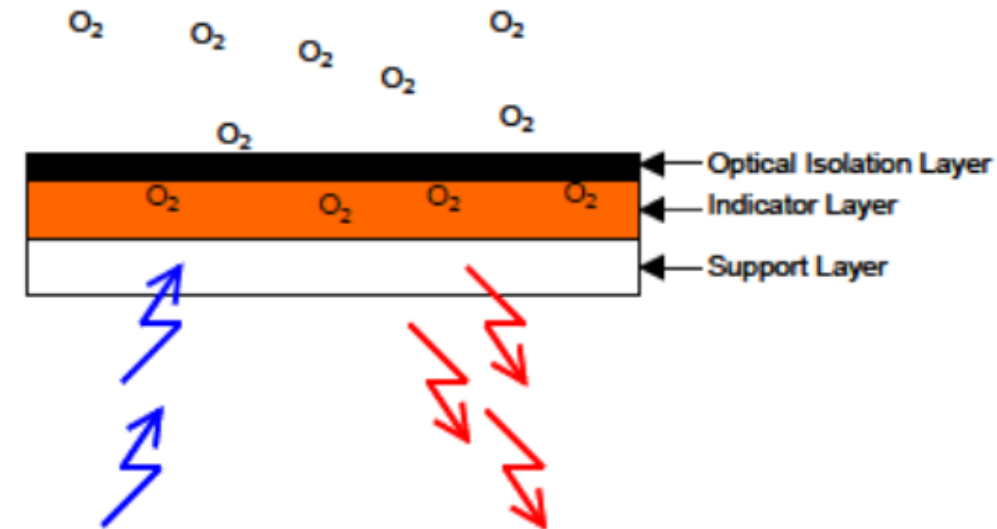
Perméable aux gaz

Noire pour éviter interférences dues à la lumière et au matériel fluorescent

### - Couche indicatrice

Luminophore (ex : porphyrine de platine) incorporé dans une couche de polymère

### - Couche support



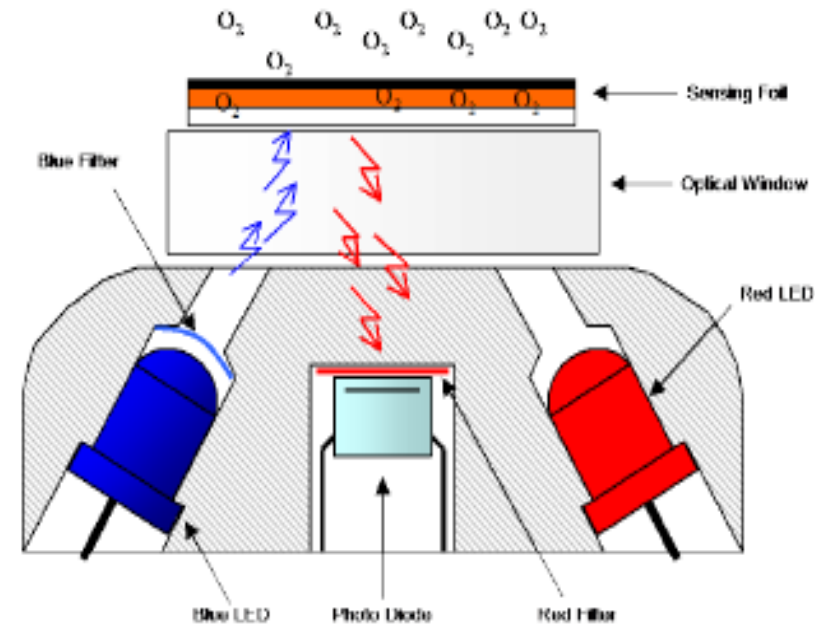
# Constitution d'une optode

## Foil

visé sur fenêtre optique

## Fenêtre optique

- 1 LED bleue verte pour exciter le film
- 1 photodiode pour mesurer la lumière fluorescente, équipée d'un filtre coloré
- 1 LED rouge, dite de référence, pour compenser une éventuelle dérive de l'électronique de l'émetteur et du récepteur



# Fonctionnement d'une optode

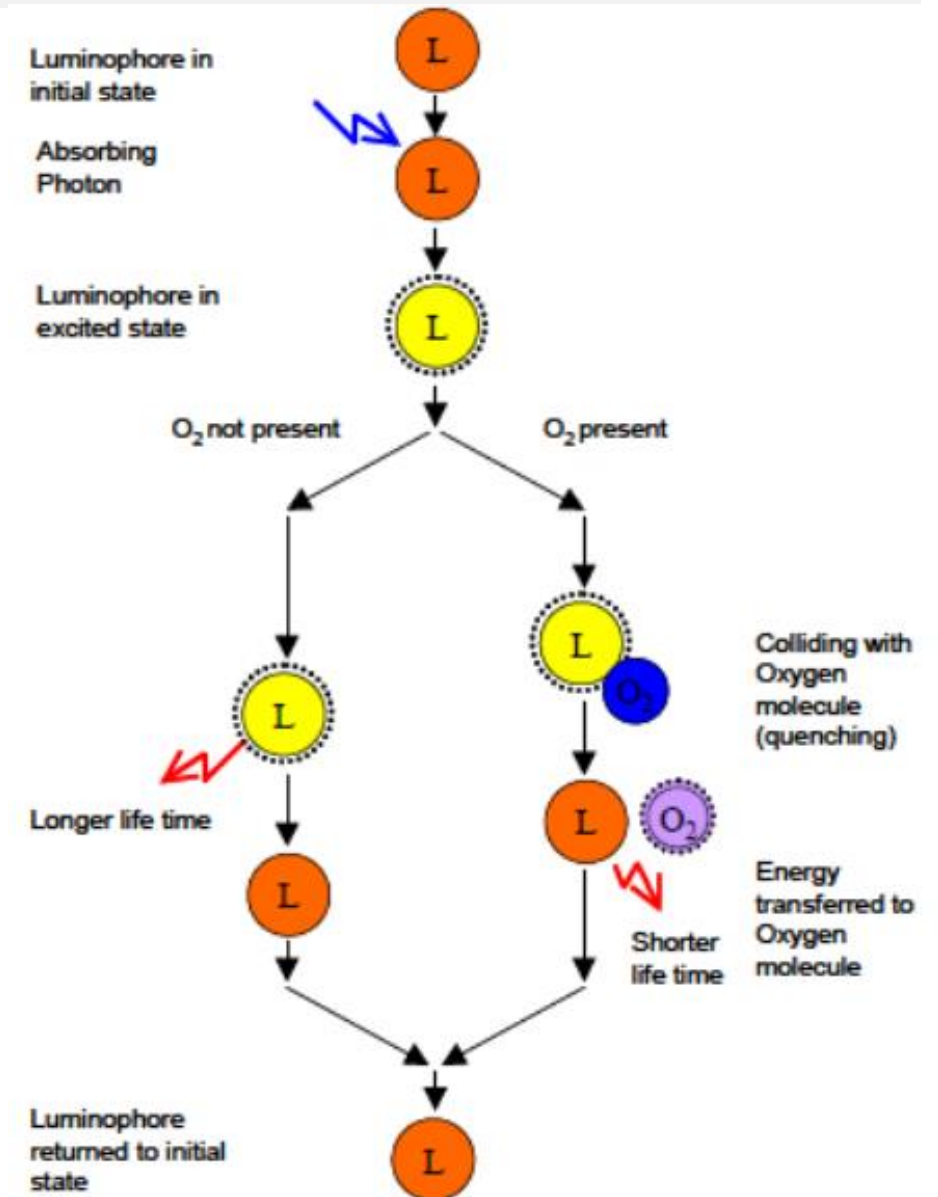
## « Dynamic luminescence quenching »

### Fluorescence

- absorption de la lumière à un certain niveau
- réémission plus tard à une énergie + faible ( $\lambda$  + grande)

### Particularité des luminophores

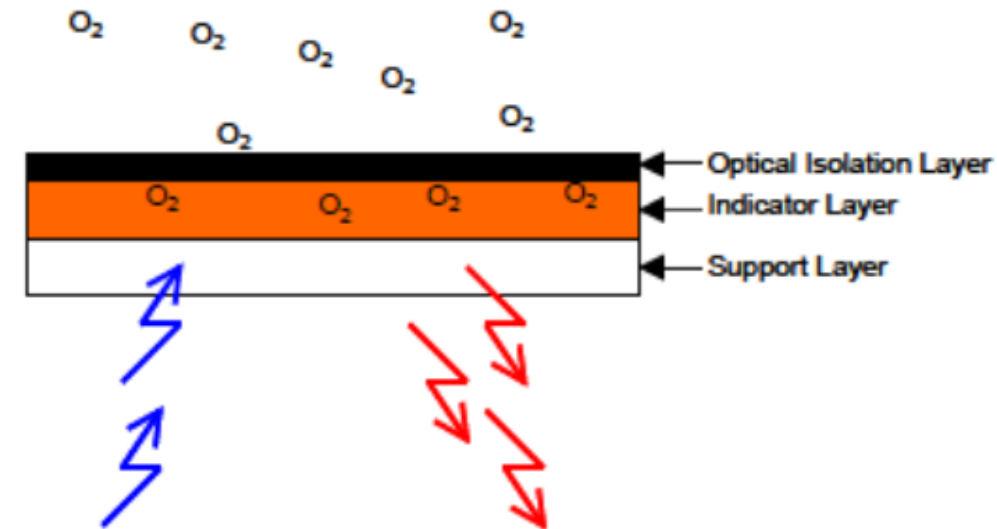
- modification de la fluorescence d'autres molécules
- transmission de son énergie d'excitation en émettant quelques photons



# Fonctionnement d'une optode

## Fonctionnement du foil

- excitation avec une lumière bleue verte (505 nm)
    - > renvoi d'une lumière rouge
  - si  $O_2$  dans l'eau, cet effet de fluorescence éliminé
- > Quantité de lumière renvoyée inversement proportionnelle à conc.  $O_2$



# Fonctionnement d'une optode

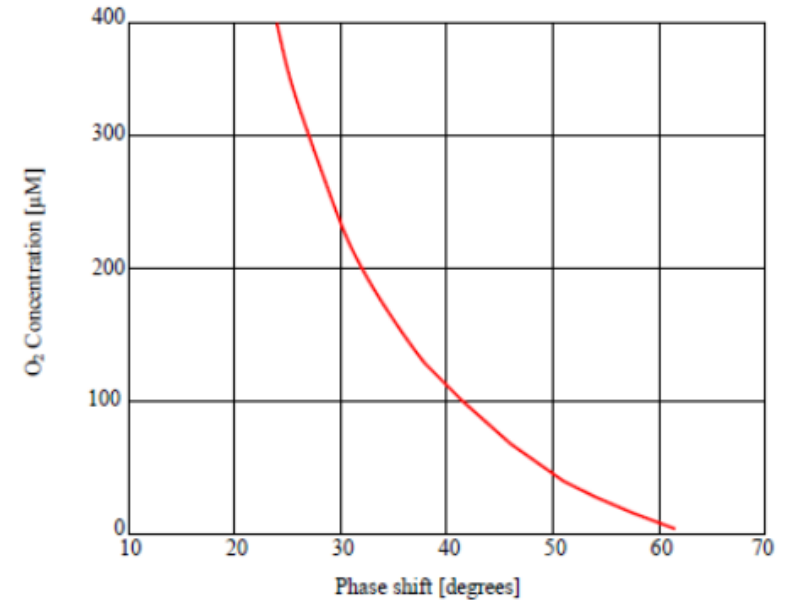
## Fonctionnement du foil

- Si conc. O<sub>2</sub> élevée, délai entre excitation du luminophore et l'émission de lumière diminue
- Durée de vie de la luminescence mesurée en excitant la couche indicatrice avec une lumière bleue-verte modulée à 5 kHz
- > **période du signal** reçu fonction de la durée de vie

Intensité du signal + période du signal



pression partielle de O<sub>2</sub>



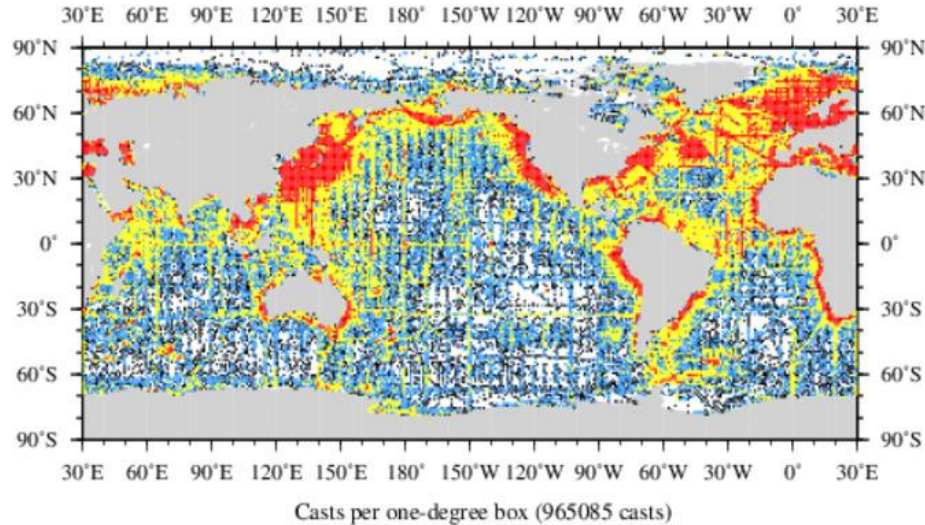
équation de Stern-Volmer

$$[O_2] = \frac{1}{K_{SV}} \left\{ \frac{\tau_0}{\tau} - 1 \right\}$$

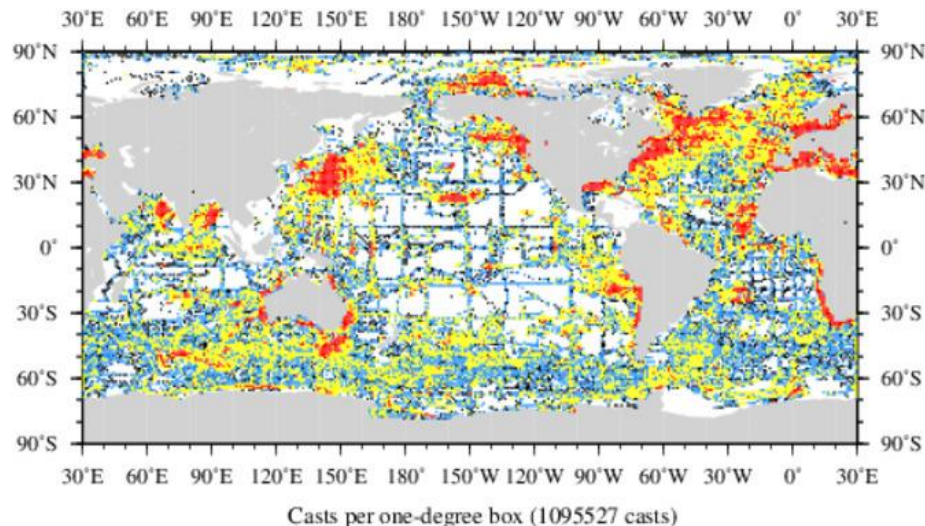
avec  $\tau$  = durée de vie,  $\tau_0$  = durée de vie en l'absence d'O<sub>2</sub>,  
KSV = constante de Stern-Volmer

# Changement des capacités d'observation de l'O<sub>2</sub>

Winkler data



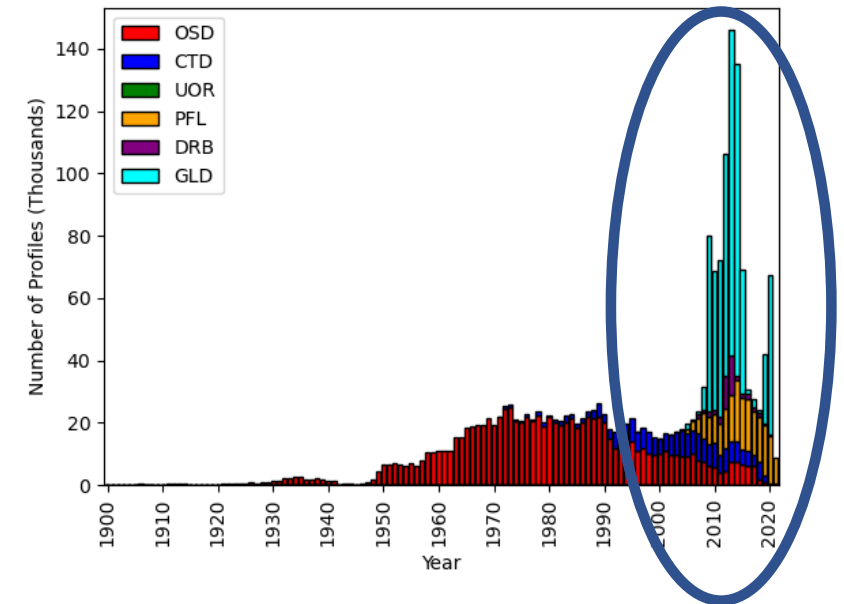
Sensor data



Scale of number of casts  
=1 2-5 6-20 >20

NOAA NODC Ocean Climate Laboratory  
<http://www.nodc.noaa.gov/OCL/>

Winkler data since 1900  $\cong$   
sensors data over the last 10 years

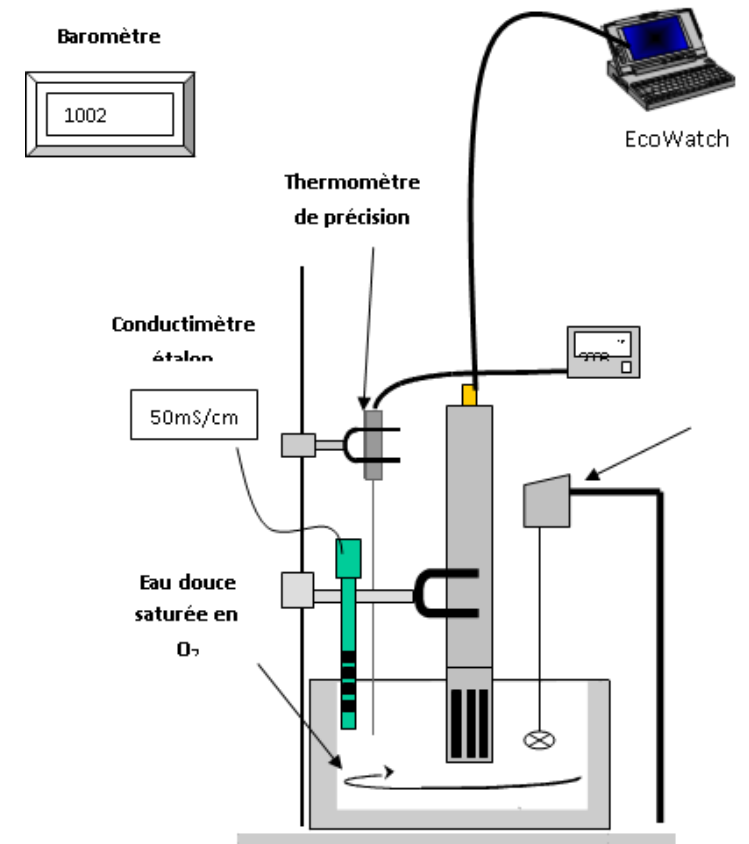


# Etalonnage d'une optode

- Recommandations internationales

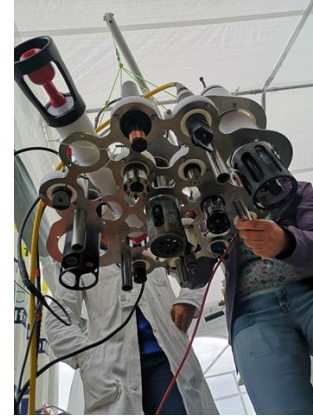
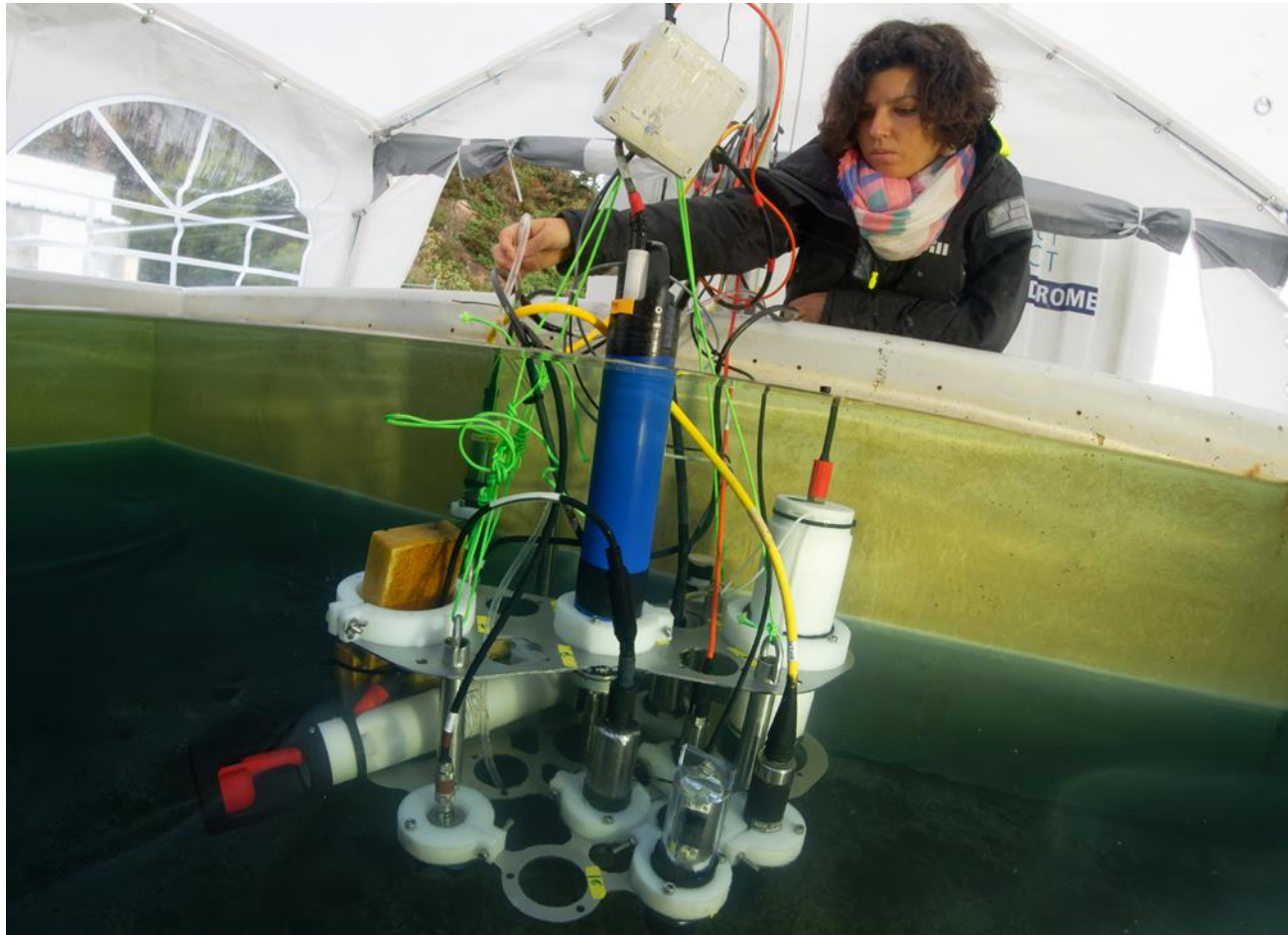
ex : GO-SHIP, Uchida et al. 2010

- Etalonnage recommandé en trois points dont 0 et 100 % de saturation avec comparaison avec mesures Winkler

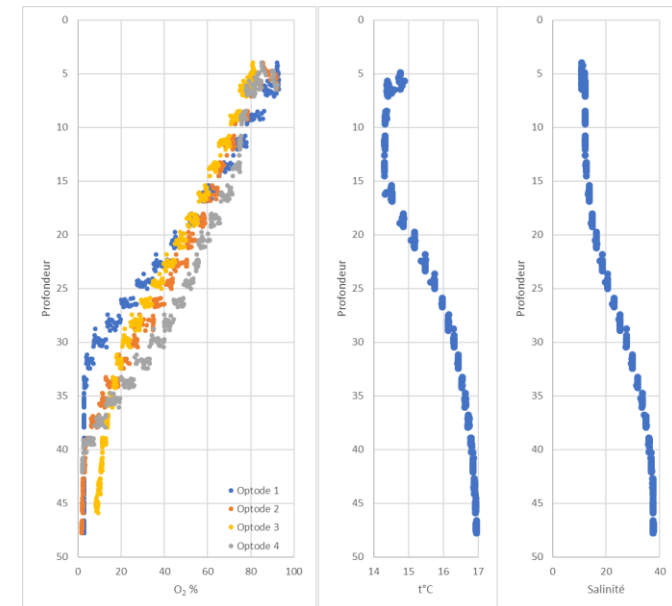




# Atelier Calib'O<sub>2</sub> – Môle Ste Anne - oct. 2021



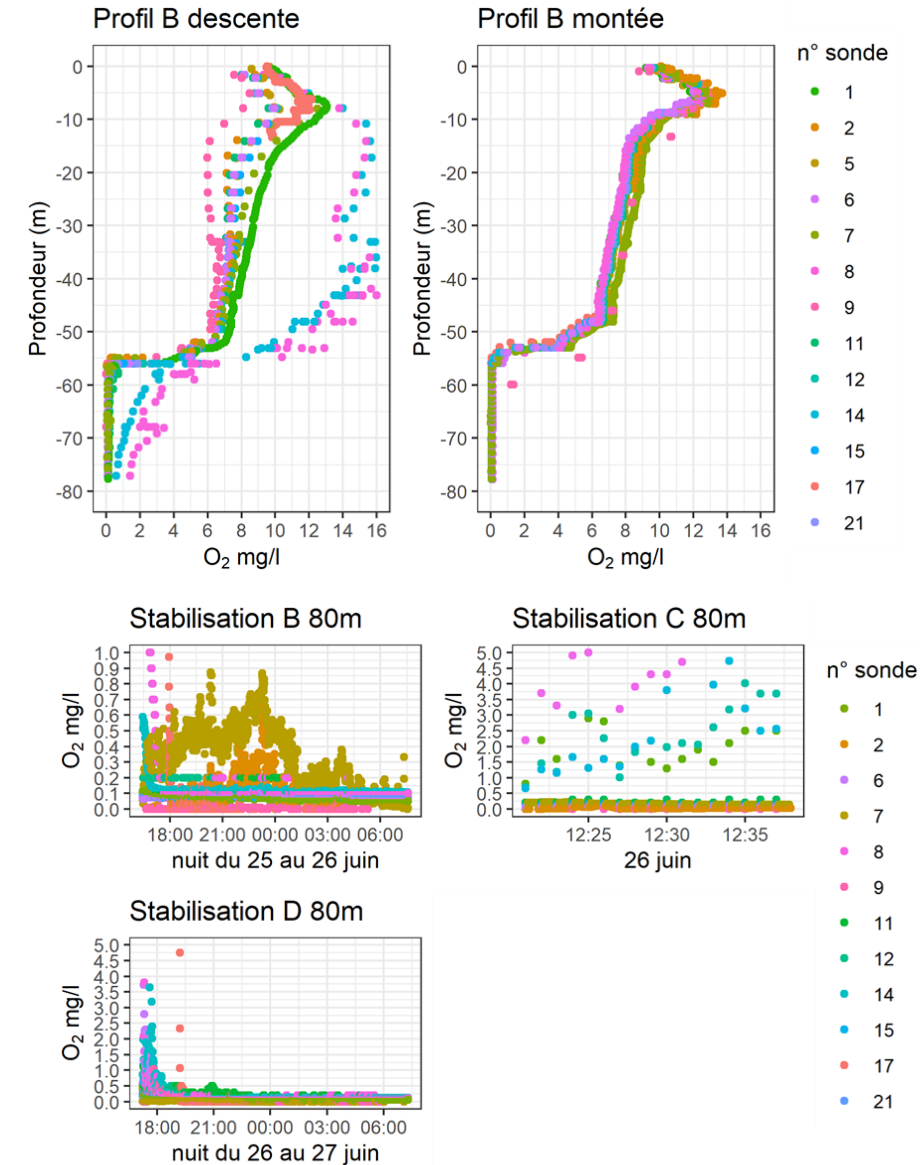
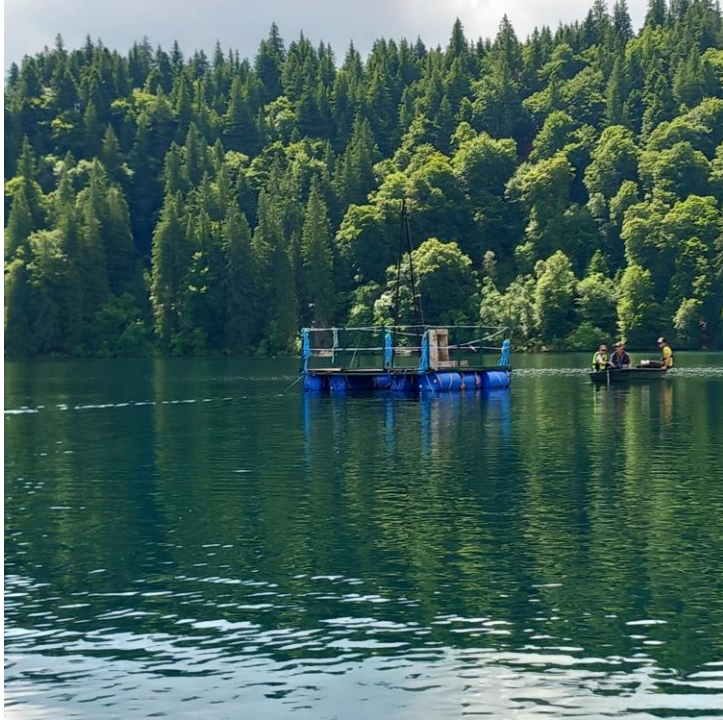
← Surface  
← Gradient  
← Couche anoxique



-> 15 optodes autonomes ou déportées en mode profil



# Atelier O<sub>2</sub> Pavin – Lac Pavin – juin 2024



# Problématique comparaison optodes

*Boites noires.... Quelles formules sont utilisées?*

$$pO_2 = (C_0 * t^{m0} * calphase^{n0}) + (C_1 * t^{m1} * calphase^{n1}) + (C_2 * t^{m2} * calphase^{n2}) \\ + ..... + (C_{27} * t^{m27} * calphase^{n27})$$

avec      t = température mesurée par l'optode  
            calphase = phase calibrée mesurée par l'optode  
            C<sub>0</sub> à C<sub>13</sub> = coefficients FoilCoefA,  
            C<sub>14</sub> à C<sub>27</sub> = coefficients FoilCoefB,  
            m<sub>0-27</sub> = coefficients FoilPolyDegT  
            n<sub>0-27</sub> = FoilPolyDeg0

$$O_2\% = (pO_2 * 100) / [1013.25 - p_{vap}(t)] * 0.209446$$

avec      1013.25 = pression normale en mbar  
            0.209446 = valeur nominale d'O<sub>2</sub> dans l'air  
            P<sub>vap</sub>(t) = pression de la vapeur d'eau à une température donnée en mbar

*Compensation t°C? Compensation salinité? Compensation pression (atm + prof.)?*

# Problématique comparaison optodes

## Compensation salinité?

$$f_s(ml/l) = [(S - S_0) * (B_0 + B_1 T_s + B_2 T_s^2 + B_3 T_s^3)] + C_0 * (S^2 - S_0^2)$$

avec  $S_0$  = valeur de salinité paramétrée dans les réglages internes de l'optode (valeur par défaut= 0)  
 $S$  = valeur de salinité mesurée en parallèle à l'optode  
 $T_s = \ln[(298,15-t) / (273,15+t)]$

## Compensation profondeur?

$$O_2 C_{prof} = O_2 * [1 + (C_{prof} * p) / 1000]$$

avec  $p$  = profondeur en m  
 $C_{prof} = 0.021$  (cette valeur peut dépendre de l'optode)  
 $O_2$  = concentration en oxygène dissous (ou pourcentage de saturation) non compensée en profondeur

## Compensation pression atm.?

$$O_2 C_{Patm} \% = O_2 \% * P_{atm} / 1013.25$$

avec  $P_{atm}$  = pression atmosphérique mesurée en mbar  
 $O_2$  = concentration n oxygène dissous (ou pourcentage de saturation) non compensée en altitude

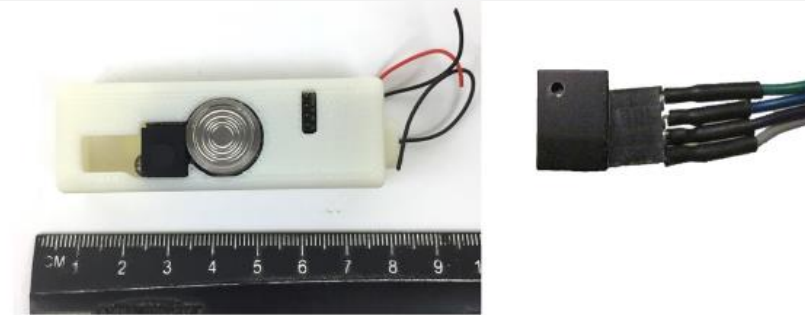
# Cost effective O<sub>2</sub> sensors / DIY

## Optodes marché

- cher = 1500 €  
mais uniquement pour  
fonctionnement sur  
plateforme

## DIY

quasi monopole de  
fabrication de foils par  
PreSens



**FIGURE 1** | **Left:** Miniature dissolved oxygen optode assembly (left) in a bio-logging tag platform. The ruler scale is in centimeters. **Right:** O<sub>2</sub> sensing cube (PreSens, Germany) (courtesy by Dr. Z. A. Wang, WHOI, United States).



# Suivi Mastodon O<sub>2</sub> – baie de Vilaine

