



CONSORTIUM D'EXPERTISE SCIENTIFIQUE CO₂/pH MARIN

QUALITÉ DES OBSERVATIONS OCÉANOGRAPHIQUES
RÔLE DES LABORATOIRES NATIONAUX DE MÉTROLOGIE

Daniela STOICA

- Etablissement public à caractère industriel et commercial (EPIC)
- Placé sous la tutelle du ministère en charge de l'Industrie
- A en charge le pilotage de la métrologie française



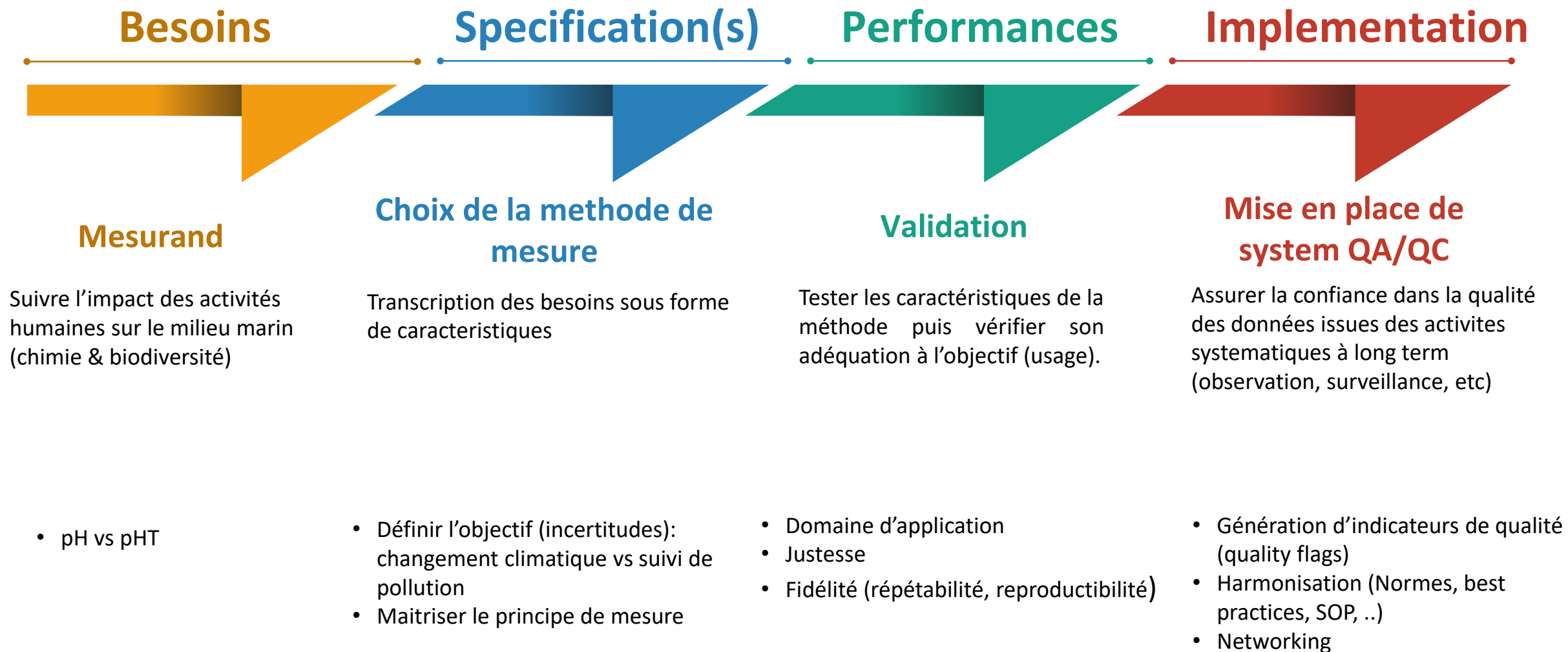
Les activités du LNE s'articulent autour de 5 axes principaux :

- **Métrologie**
- Essais
- Certification
- Formation
- Expertise innovation

Key figures:

- ✓ 750 employees
 - ✓ 55 000 m2 of laboratories
 - ✓ 9 sites
 - ✓ A turnover of 80 M€, including 50 M€ sales
 - ✓ 25 M€ investments over 5 years
 - ✓ 21% of budget dedicated to R&D
- www.lne.fr

L'ANALYSE VUE COMME UN PROCESSUS



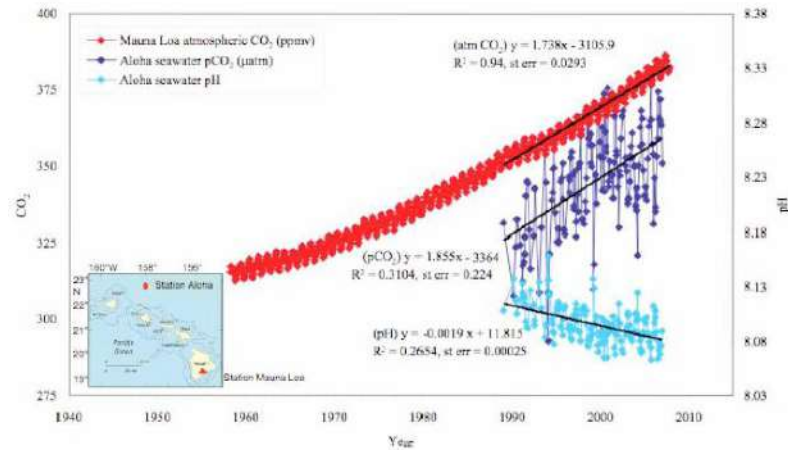
Concept	Activité	Concentration H+ totaux
Symbol	pH	pH _T
Définition	$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}^+})$ $a_{\text{H}^+} = m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+}$	$\text{pH}_{\text{T,thermodynamique}} = -\lg(m_{\text{H}^+} + m_{\text{HSO}_4^-})$ $m_{\text{H}^+} + m_{\text{HSO}_4^-} = \frac{m_{\text{H}^+}}{1 + \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}}}{K(\text{HSO}_4^-) \cdot \frac{\gamma_{\text{HSO}_4^-}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}}}$
Aspects clés	○ Besoin d’une convention • valide pour I < 0.1 mol/kg)	Mesure d’une valeur « opérationnelle » et non pas thermodynamique $\text{pH}_{\text{T,opérationnel}} = -\lg(m_{\text{H}^+}^{\text{T}})$ => Mesures en conditions de « milieu ionique constant »
Valeur à Sp = 35 & T = 25 °C *	8.332	8.087
Méthode	Potentiométrie (mesure d’une différence de potentiel)	• Potentiométrie • Spectrophotométrie (mesure d’absorbances) • Calcul à partir d’autres paramètres de système carbonates

* G.M. Marion et al, Marine Chemistry 2011

METHODE DE MESURE

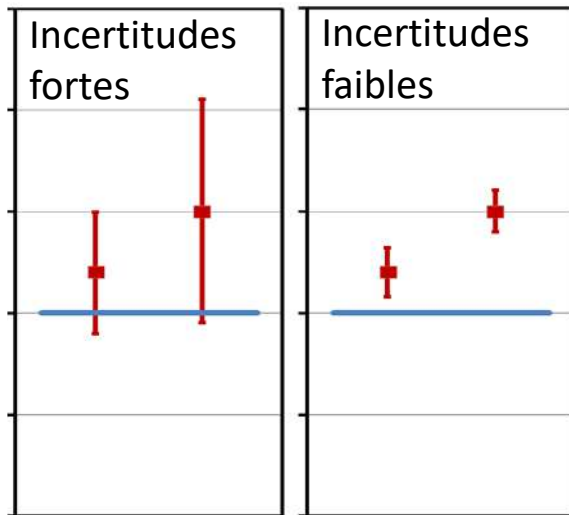
Choix conditionné par la qualité des résultats de mesures

OBSERVATION: acquisition des connaissances approfondies



Potentiométrie

Spectrophotométrie



Peu
d'informations

Gain
d'Informations

- Déceler d'éventuelles anomalies (**pollutions**)
- Contrôle de la qualité des eaux

$u = 0.02$

Suivre les changements d'acidité sur le long terme - lien avec le **changement climatique**

$u = 0.003$

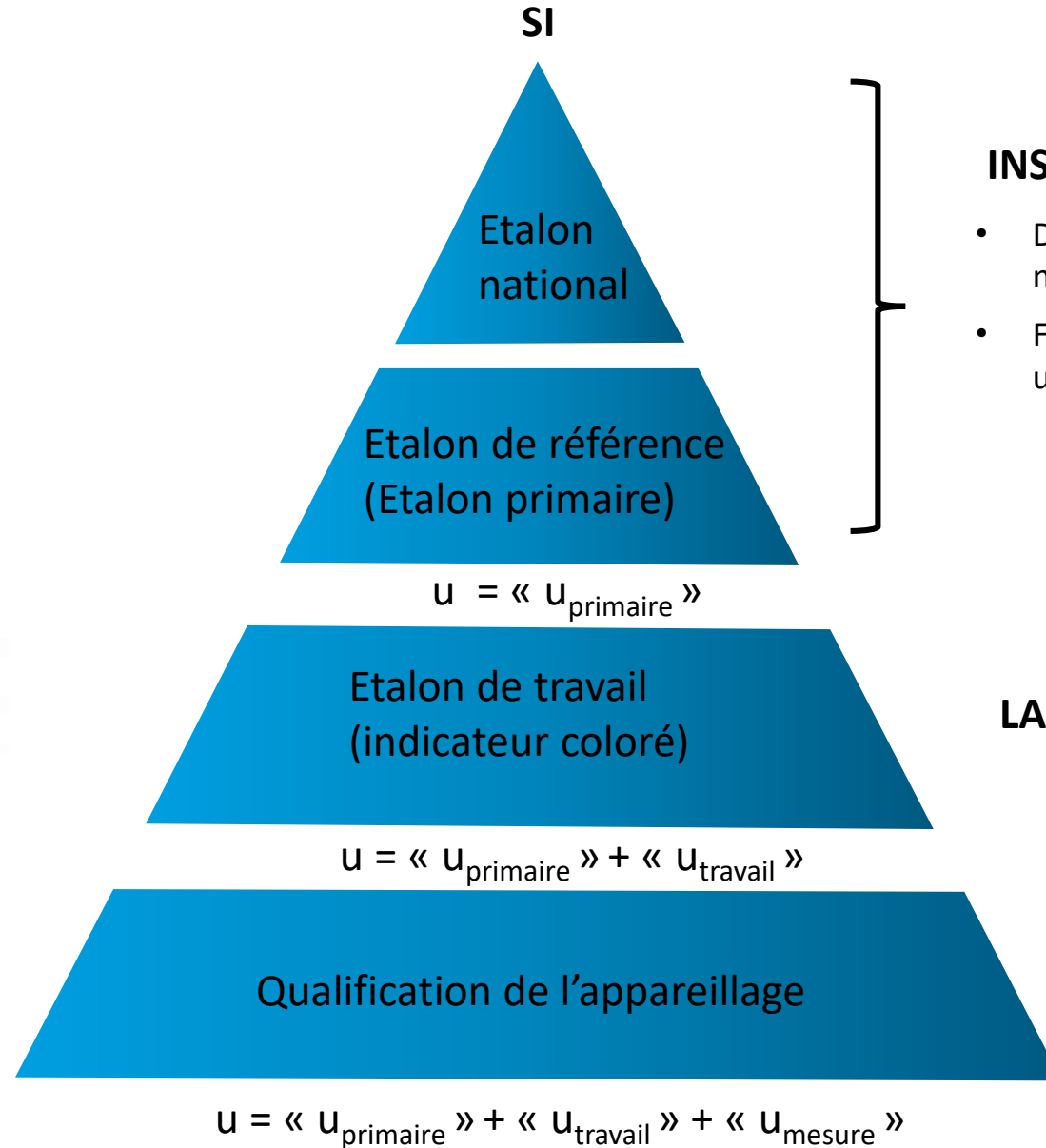
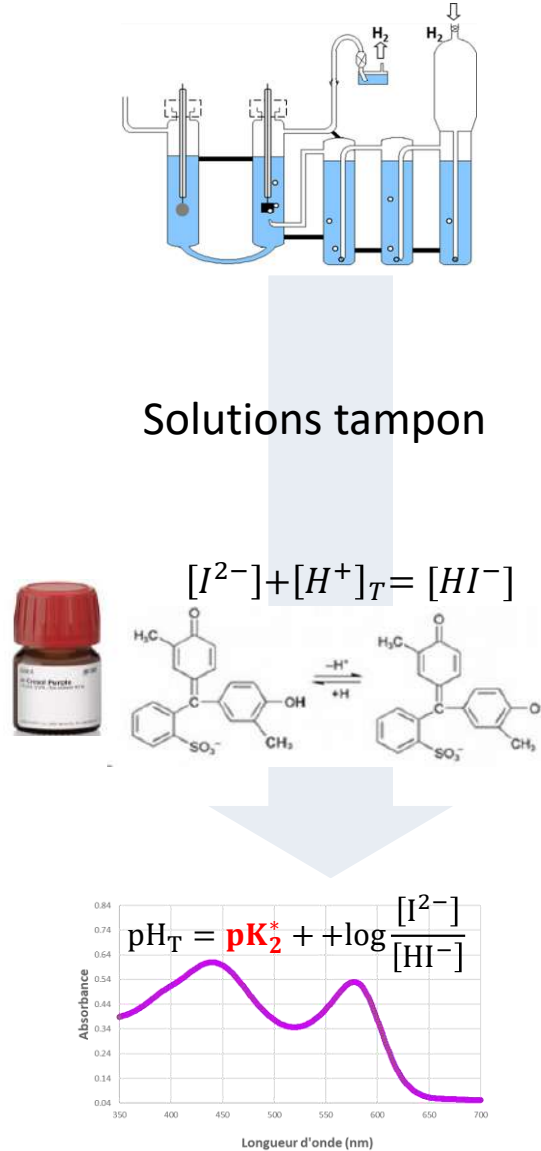
Introduction d'un indicateur de qualité = UNCERTAINTÉ

Exigence clé

Aide à la décision

SURVEILLANCE: évaluation au service des politiques publiques

PRINCIPE DE MESURE & TRACABILITE METROLOGIQUE



INSTITUTS NATIONAUX DE METROLOGIE

- Développement et maintenance des étalons nationaux
- Fournir des services qui relient les mesures des utilisateurs au système international d'unités (SI).

LABORATOIRES D'ETALONNAGE /EXPERTS

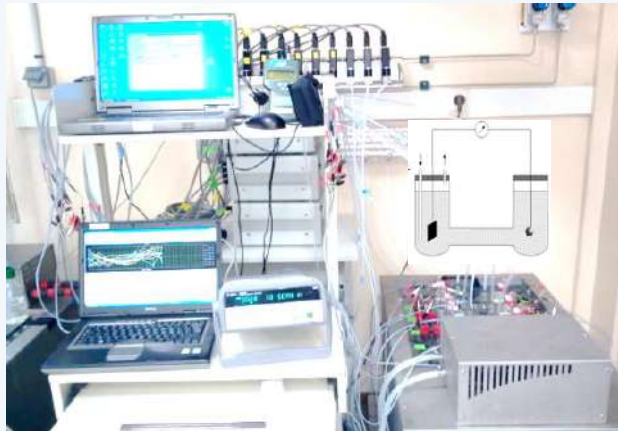
MESURES EN ROUTINE

VALIDATION DE LA METHODE: MATERIAUX DE REFERENCE & CIL

MATERIAUX DE REFERENCE CERTIFIES (MRC)

- permettent d'établir la traçabilité métrologique et de démontrer le maintien des compétences dans le temps
- utilisation de la méthode primaire (résultat sans étalonnage, fonctionnement/procédure complètement décrit et compris) sous accréditation ISO 17025

Banc de mesures de pH primaire au LNE



- Cellule sans jonction

$$\text{pH}_{T,\text{opérationnel}} = \text{pH}_{T,\text{thermodynamique}} - \frac{F \cdot \Delta E^*}{RT}$$

$$\text{pH}_{T,\text{opérationnel}} = \text{pH}_T - 2 \cdot \ln \left(\frac{\gamma_{\text{HCl}}}{\gamma_{\text{HCl}}^{\text{tr}}} \right) \text{ si milieu ionique constant (} I = \text{ct) }$$

- Traçabilité au ASW (eau de mer artificielle)
---> extrapolation à molalité tampon = 0

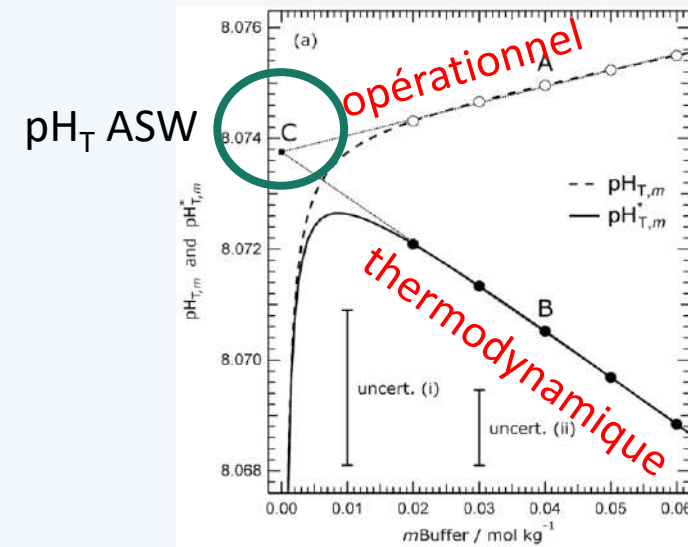


Figure extraite de S. Clegg et all, Marine Chemistry, 2022

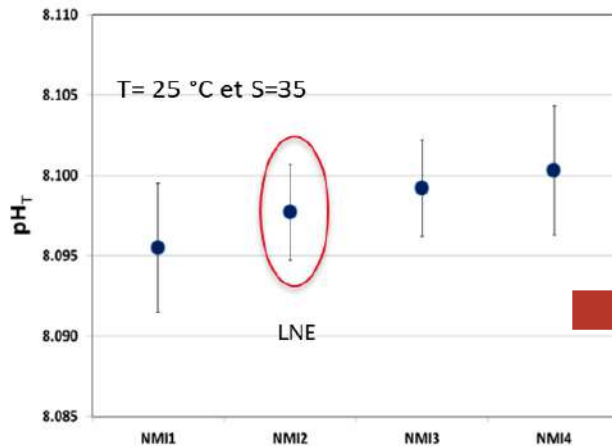
- Quelle influence sur la caractérisation de l'indicateur coloré (pK2e2) ??

IMPLEMENTATION: DIMENSION INTERNATIONALE

ORGANISATIONS INTERGOUVERNEMENTALES

Les NMIs représentent le pays dans le système de métrologie international coordonné par le BIPM* et dans l'organisation régionale de métrologie (EURAMET**).

Sécuriser la qualité des services proposés par le NMIs

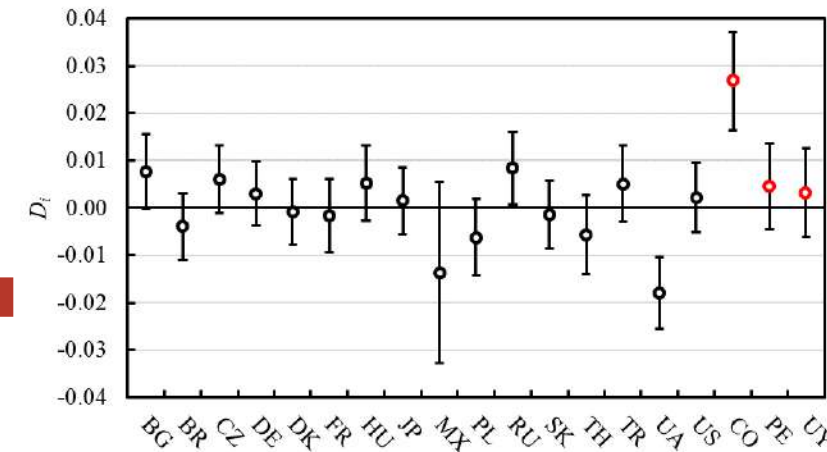


NMIs: LNE, PTB, NMIJ, NIST

Tampon salin. Résultats d'un projet de recherche(EMRP/ENV05)

Participation à des comparaisons au sein de BIPM:

- Comparer les capacités de mesures de NMIs
- Démontrer l'équivalence des résultats de mesures obtenues par les NMIs participants
- Fournir une valeur de référence pour la grandeur choisie



Degrés d'équivalence et incertitudes associées ($k = 2$) pour les participants à la comparaison CCQM K18.2016 (solution tampon carbonates)

*BIPM = Bureau International des Poids et Mesures

**EURAMET = European Association of National Metrology Institutes

➔ RESEAUX EURAMET



Federer les activités des laboratoires nationaux de métrologie pour promouvoir les services des NMIs européens en matière d'observation du climat et surveillance des océans.

Réseau Européen de Métrologie (EMN): « Climate and Ocean Observation »
(<https://www.euramet.org/climate-and-ocean-observation/>)

➔ PROGRAMMES EURAMET DE RECHERCHES EN METROLOGIE

EMPIR* (2014-2020) ----> EPM (2021-2027)**



Projet européen SapHTies (« Metrology for standardised seawater pHT measurements in support of international and European climate strategies »)

Objectif: introduire les concepts métrologiques (traçabilité, incertitude, validation) dans la ISO18191:2015
(<http://projects.lne.eu/jrp-saphties/>)

*European Metrology Programme for Innovation and Research

** European Partnership on Metrology