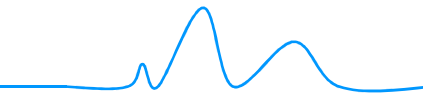




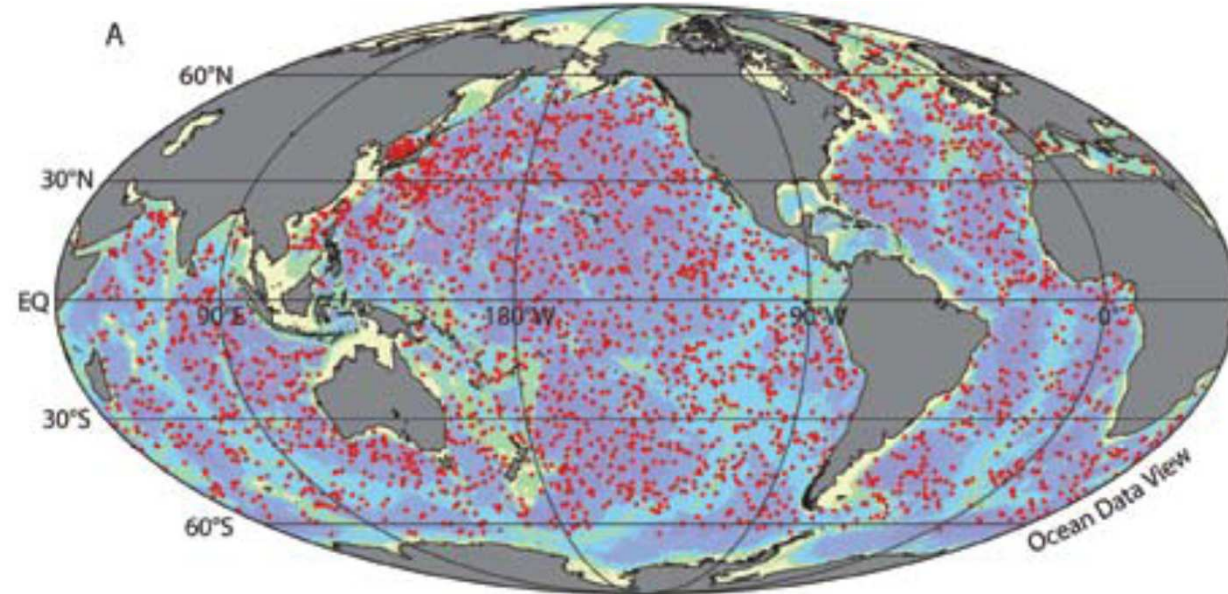
Microcapteur électrochimique pour la détection *in situ* des silicates en milieu marin

**Atelier Expérimentation et Instrumentation
28-30 mars 2012 Paris**

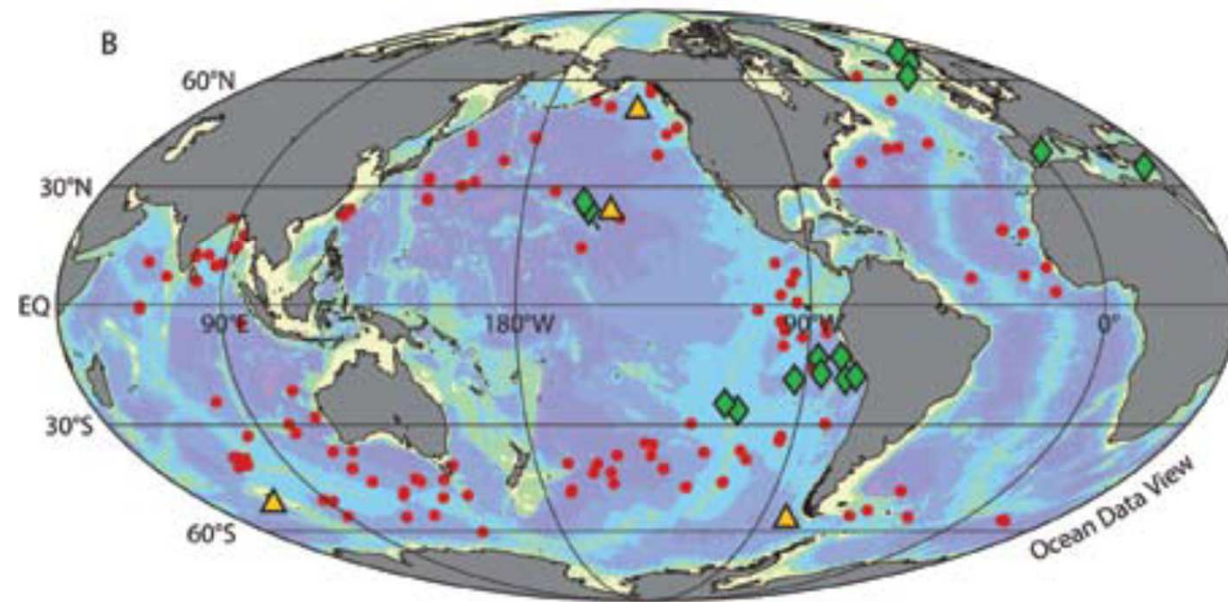
C. BARUS, W. GIRAUD, J. JONCA, D. THOURON, V. GARCON / LEGOS
P. LACROIX, J. LAUNAY, P. TEMPLE / LAAS
M. ARMENGAUD, N. STRIEBIG / OMP
M. COMTAT / LGC



**Profileurs ARGO
Juin 9-16 2009**



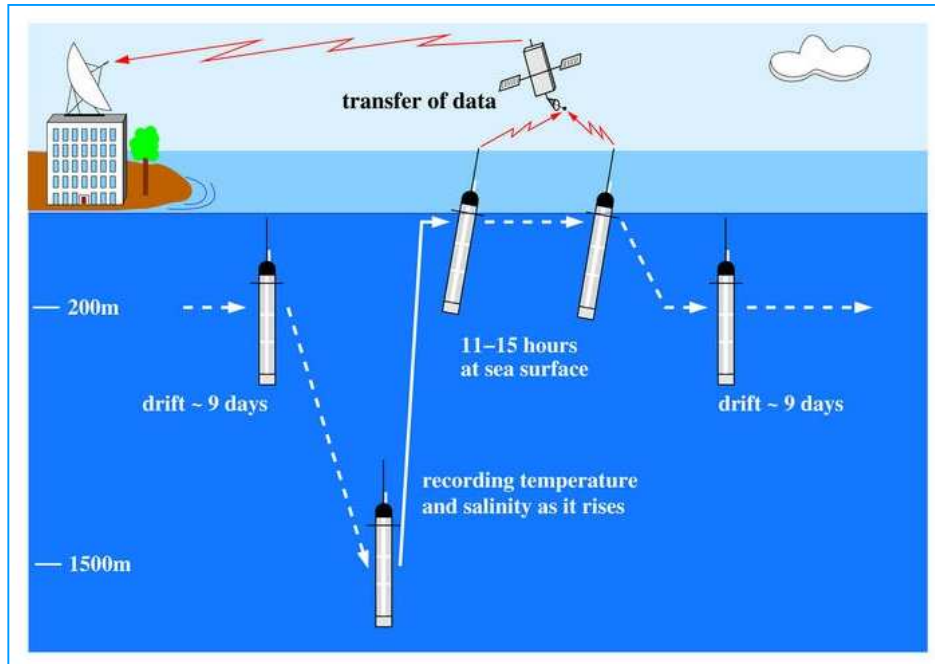
**ARGO avec capteurs
biogéochimiques
Juin 2009**



• Oxygen ◆ Bio-optics ▲ Nitrate (Johnson et al., 2009)

PROVOR/ARVOR

Dimension: Poids = 34 kg / Diamètre = 17 cm / Longueur = 170 cm



Fonctionnement (1 cycle) :

Descente (4 cm/s) / Dérive (10 jours) / Remontée (9.5 cm/s)

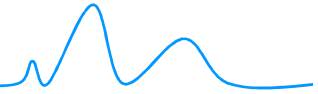
Mesures :

- Température
- Salinité jusqu'à 2000 m
- Transmission données en temps réel



→ Adaptation ANESIS :

- Challenge = Énergie
- Énergie disponible = **0.5 à 2 W max**
- Adaptation au cycle du véhicule (arrêt lors des transmissions en surface...)

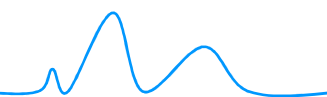


ANESIS : Autonomous Nutrients Electrochemical Sensor *In Situ*

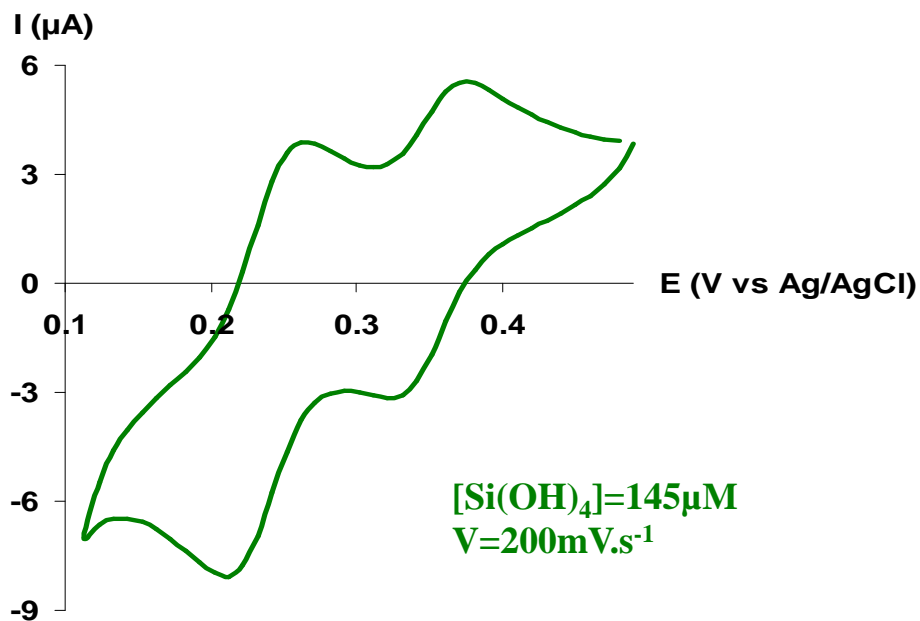
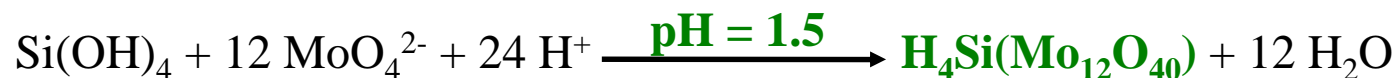
- **Gamme de concentration des sels nutritifs :**
 - Nitrates (0.1-40 μM) **1% précision**
 - **Silicates (0.1-160 μM) 3% précision**
 - Phosphates (0.1-5 μM) **1% précision**

- Matrice eau de mer :
 - **corrosion et bio-salissures**
 - **pression** (1 - 200 bars)
 - **température** (2°C à 27°C)
 - **salinité** (34.7 g.L⁻¹ à 39.7 g.L⁻¹)

- Temps de mesure : **quelques minutes** / Mesures en continu : **minimum 3 mois**
- Mesures autonomes : **sans ajout de réactifs liquides, sans étalonnage *in situ***
- **Faible consommation d'énergie**
- **Peu onéreux** : fabrication en série
- **Adaptable** sur plateforme eulérienne (mouillage) ou véhicules sous marins (Provor, Glider...)



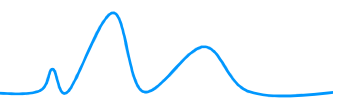
■ Silicate : espèces électroinactives



(Lacombe et al., 2008)

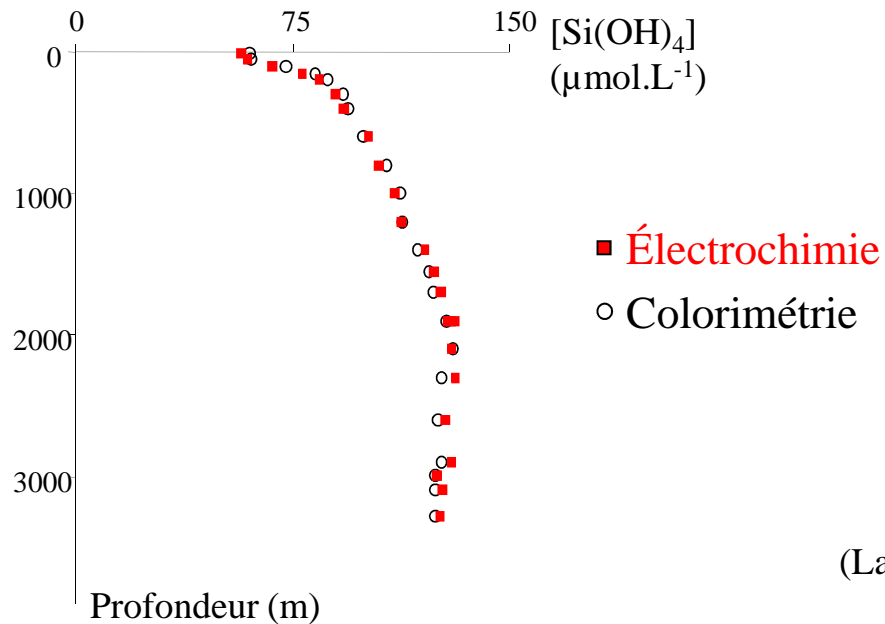
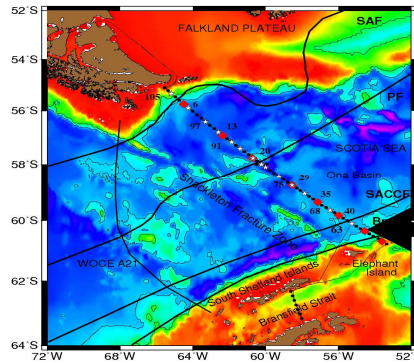
→ Détection électrochimique du **complexe silicomolybdique** sur électrode de travail en or

→ Méthode sans ajout de réactif liquide : $\text{Mo} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$



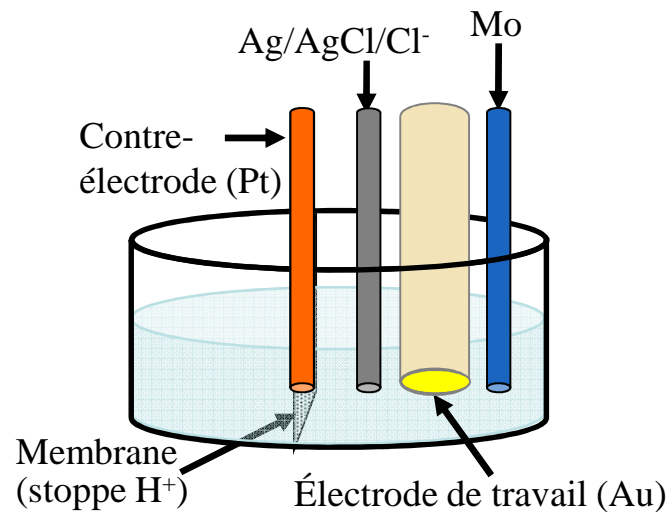
Détection Silicates avec oxydation Mo et addition H_2SO_4 pour atteindre pH=1.5

1^{ères} mesures au Passage de Drake, 2006



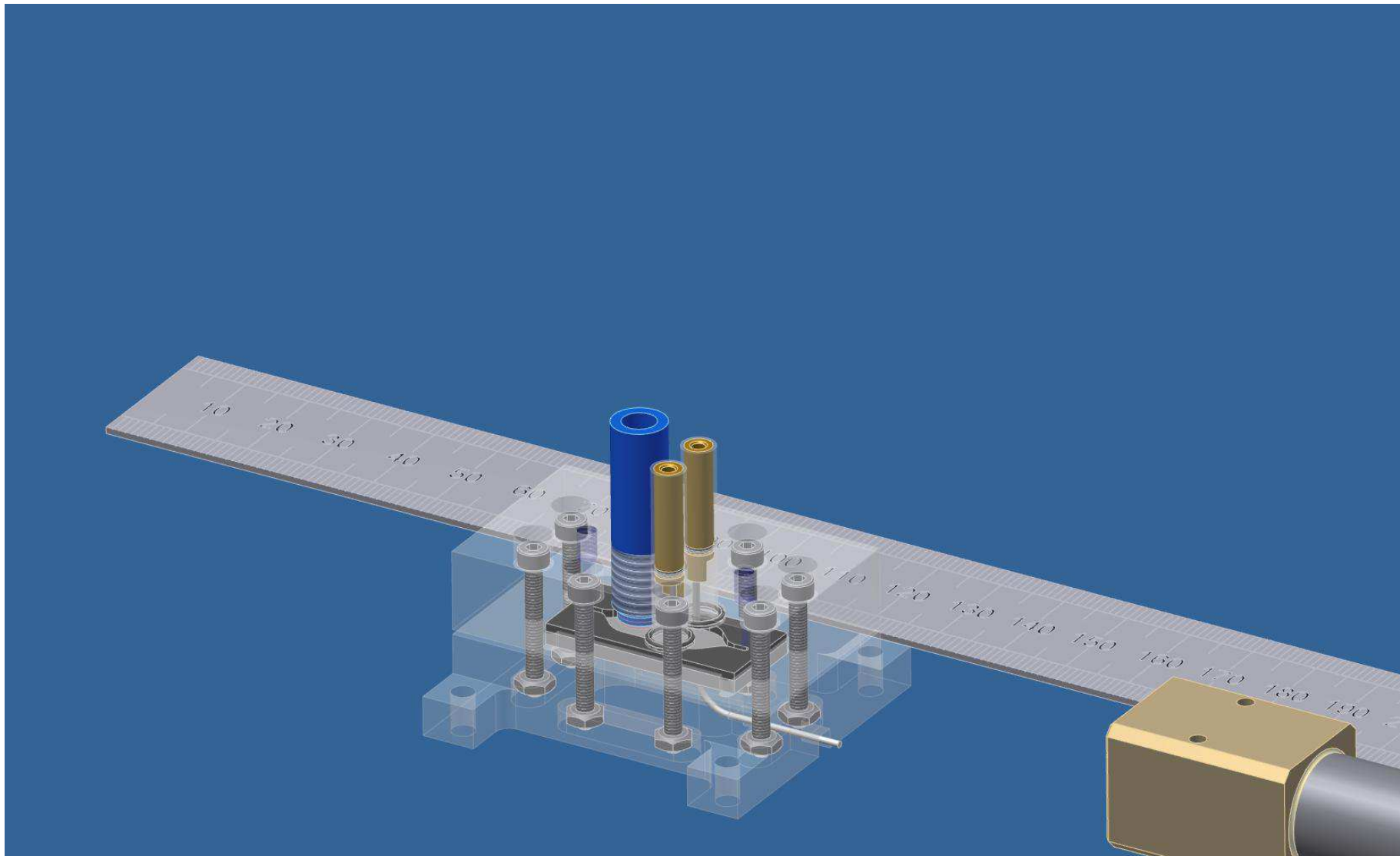
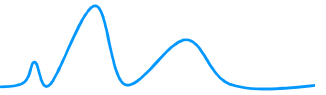
(Lacombe et al., 2007, 2008)

Comment atteindre le pH désiré in situ ?

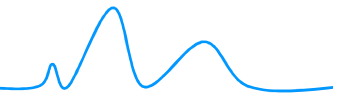


pH = 1.5 → membrane Nafion (180 μm)

- Bloque la diffusion des H⁺ vers la contre-électrode
- Évite la réduction des H⁺



1^{er} prototype : premiers résultats (1/2)

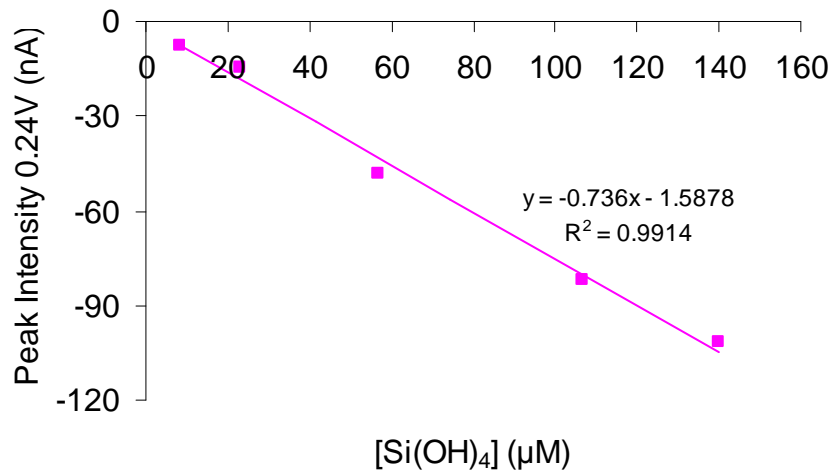
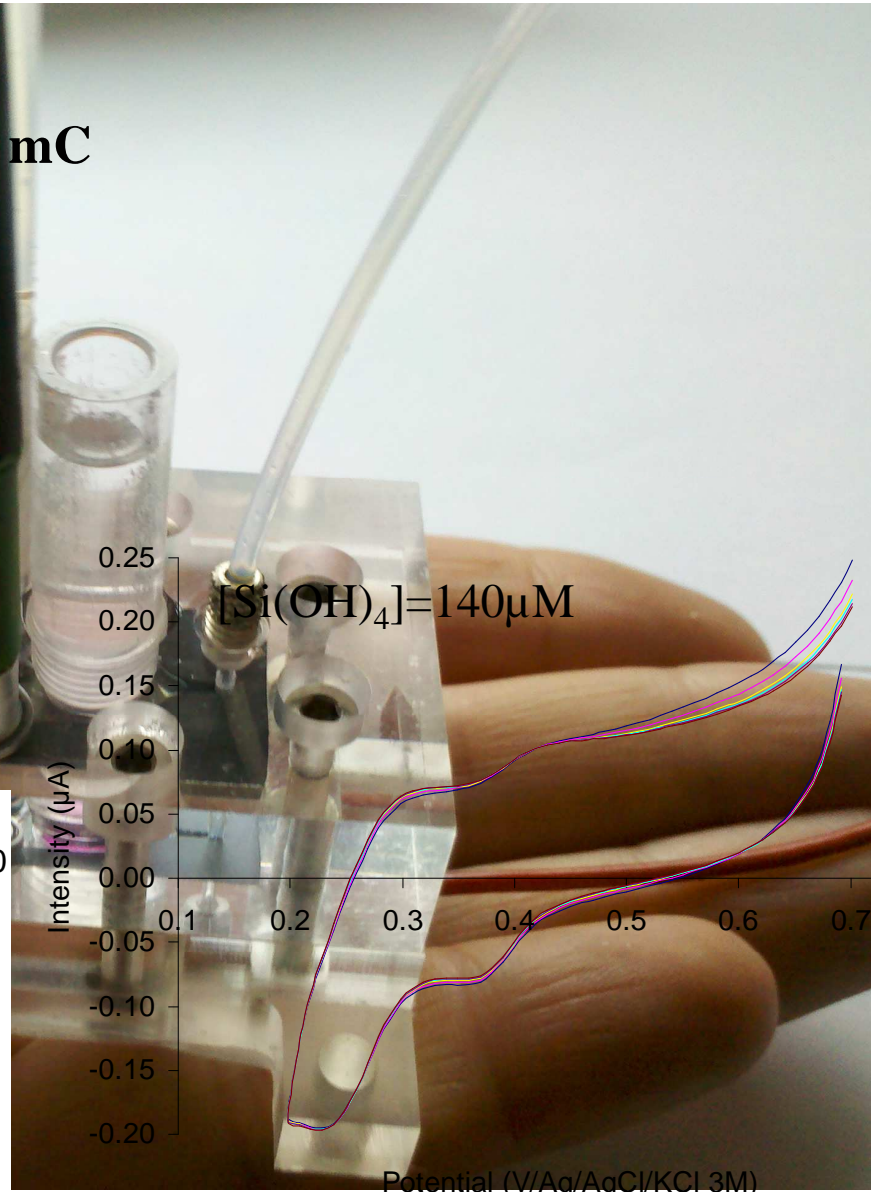


Volume cellule = 160 μ L

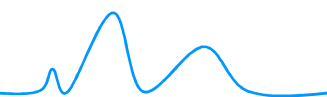
→ Oxydation Mo à 0.8V : Q = 100 mC

→ Électrolyses sans agitation :

Q (mC)	pH _{mesuré}
758	1.71
813	1.58
802	1.49
780	1.48
800	1.40



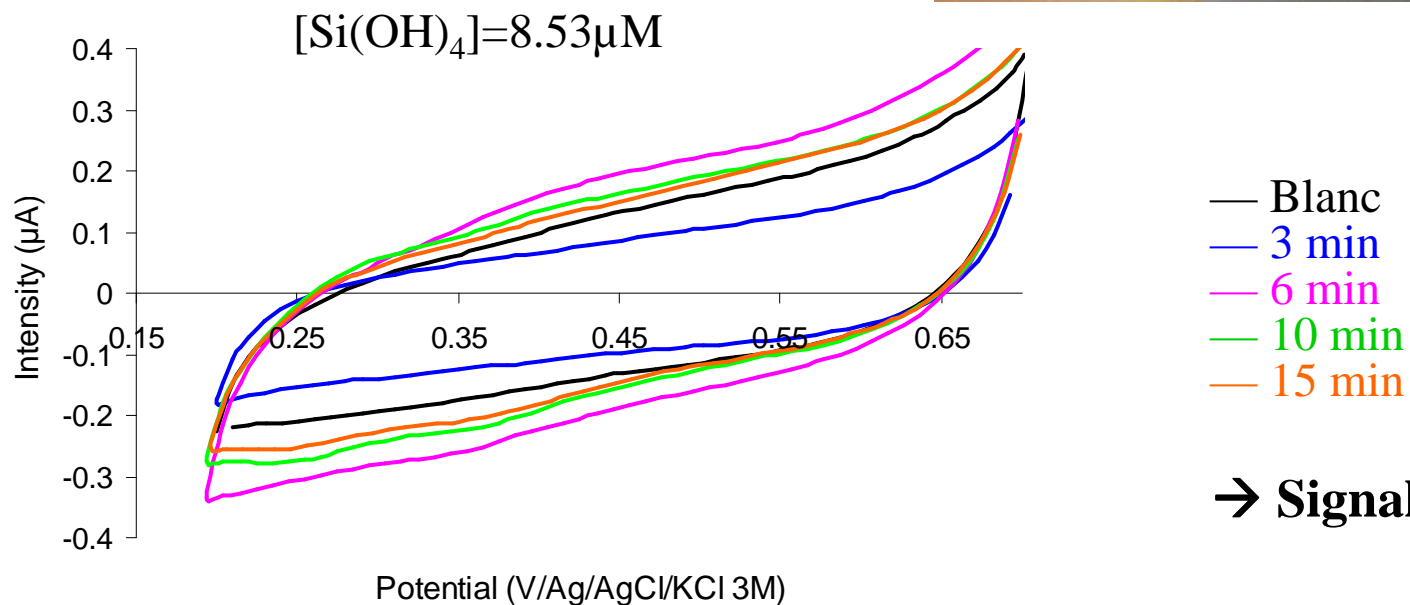
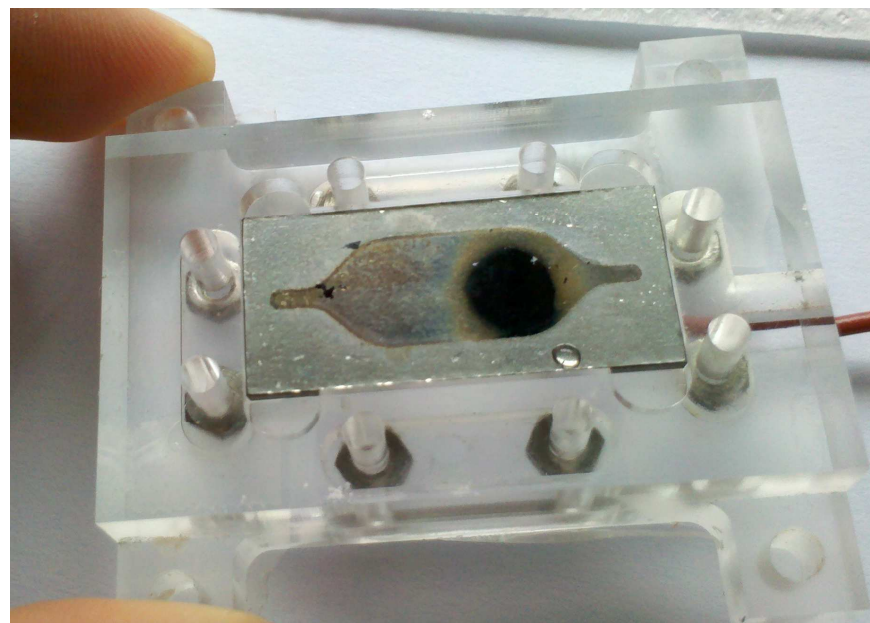
1^{er} prototype : premiers résultats (2/2)



→ 2^{ème} prototype : 2 cuves

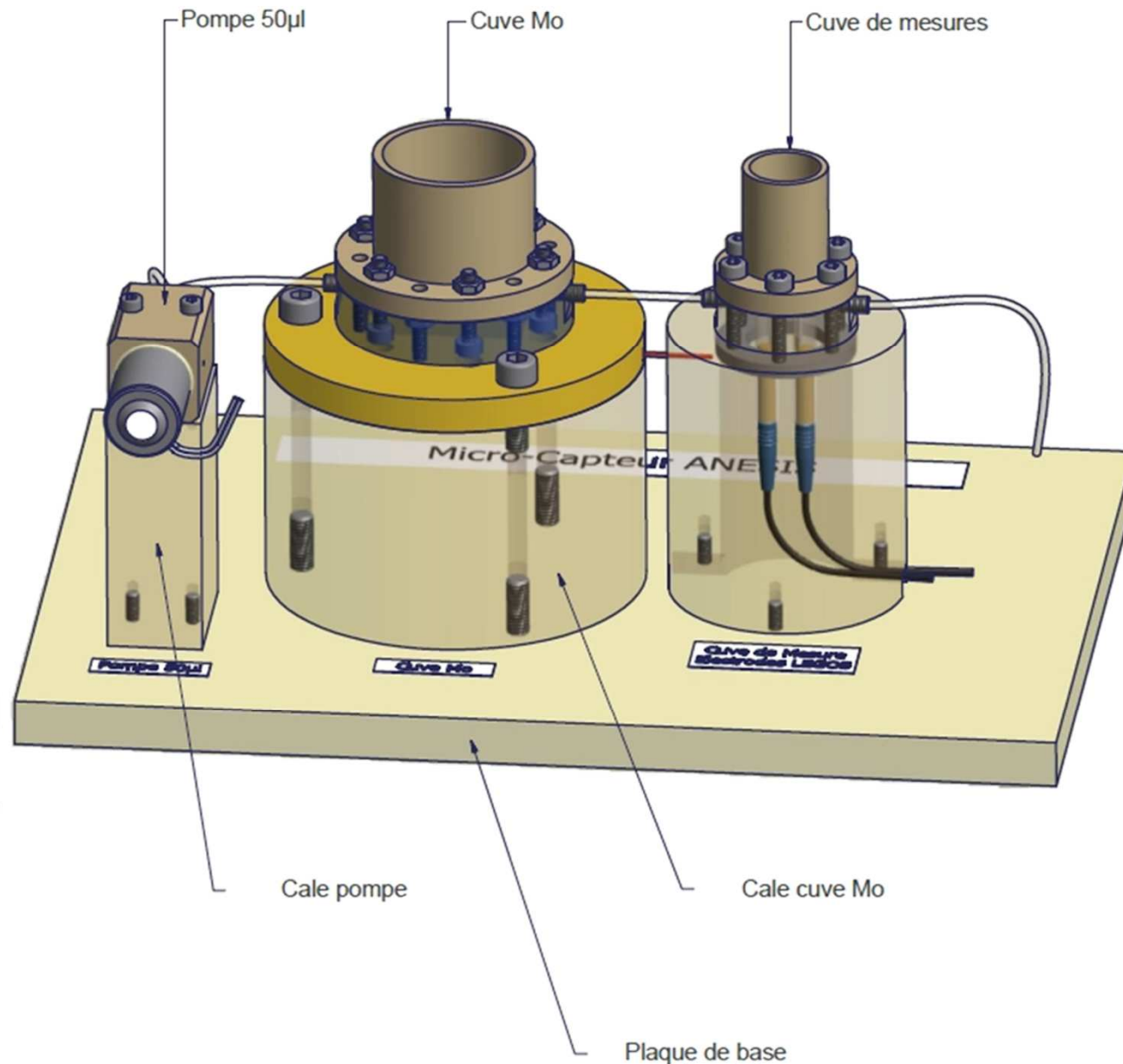
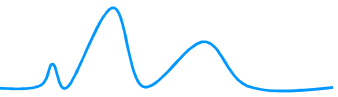
☹ Mo : oxydation localisée

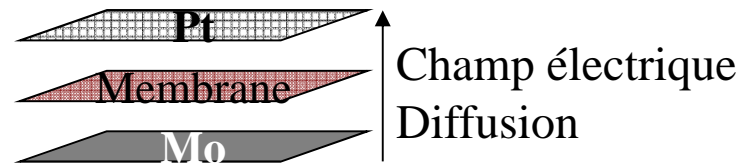
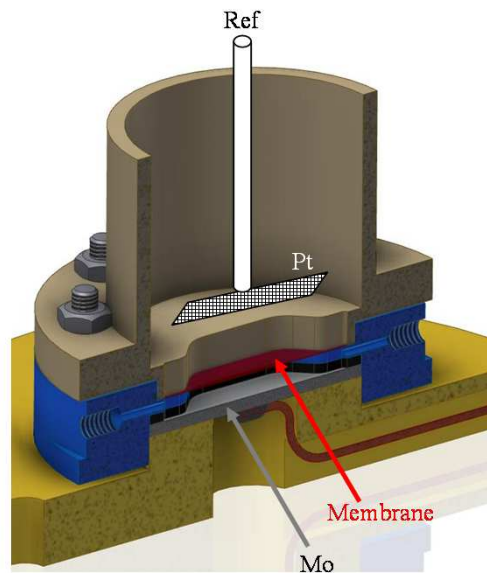
☹ Homogénéisation



→ Signal instable

Prototype n°2 : 2 cuves séparées





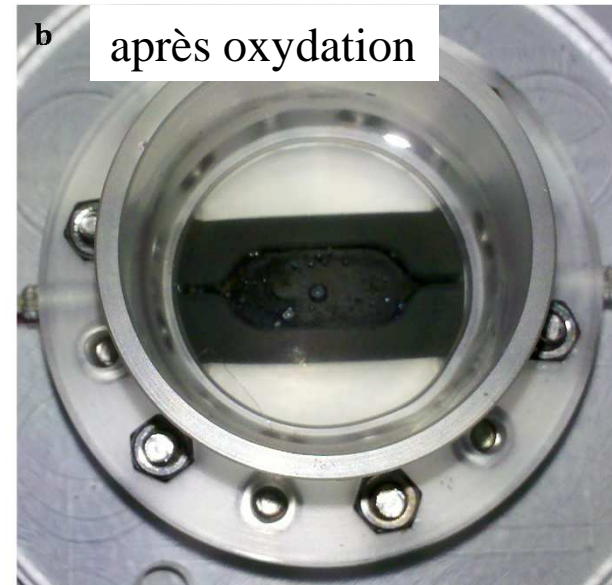
Distribution uniforme du courant

- Mo et Pt sont orientés dans la même direction → amélioration de la vitesse d'homogénéisation
- Contre électrode et référence sont à l'extérieur (dans le réservoir/océan) → + résistif mais oxydation Mo est toujours possible et $\text{pH} < 1.5$ atteint
- Volume cellule Mo = $366 \mu\text{L}$ → $Q_{(\text{th})} = 1.72 \text{ C}$

Cuve Mo : Étude sur le pH



avant oxydation



- Oxydation homogène sur toute la surface du Mo
- $Q_{(exp)} \approx 1.80$ C déterminée avec solution NaCl
- Analyse pH en sortie de cuve pour différentes eaux de mer

Composition	E (V)	Temps (s)	Q (C)	pH (avant)	pH (après)
NaCl (34.5 g/L)		47.3 ± 0.6		4.03 ± 0.50	1.43 ± 0.01
NaCl+MgSO ₄ +NaHCO ₃ (S=35)	1.0	46.7 ± 0.6	1.81	7.52 ± 0.18	1.49 ± 0.03
Eau de mer naturelle (St Cyprien)		47.0 ± 1.0		7.98 ± 0.18	1.53 ± 0.01

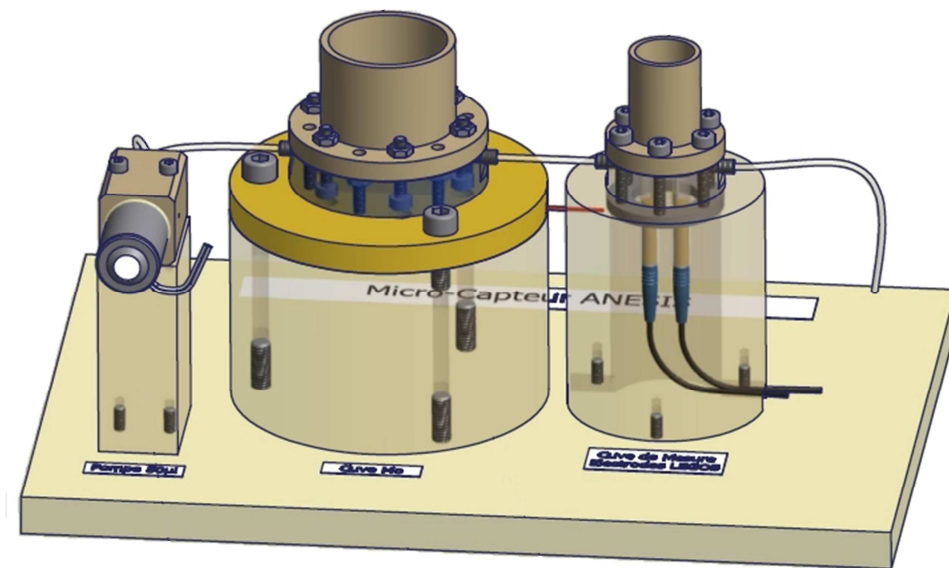
Conclusions : du fait du pH basique des eaux naturelles $\rightarrow Q_{(exp)} > 1.81$ C

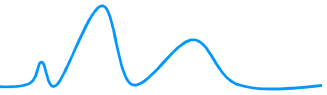
Coupler Cuve détection avec Cuve Mo :

- Valider vitesse et homogénéité complexation silicates
- Évaluer dilution de l'échantillon lors du transfert dans la cuve détection
- Détection des silicates : limite de détection, répétabilité mesures
- Mettre au point le protocole de nettoyage des 2 cuves

Une fois le Prototype n°2 validé :

- Adapter l'électronique : actuellement en conception (LAAS)
- Réaliser les connectiques
- Mariniser le capteur

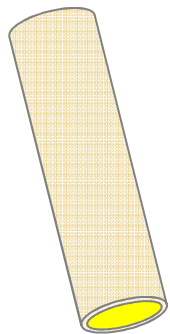




Méthode d'autocalibration → AUTONOMIE COMPLETE

- 3 possibilités :
- 2 électrodes avec des géométries différentes
 - 2 électrodes avec des tailles différentes
 - 1 électrode avec analyse sur différentes échelles de temps

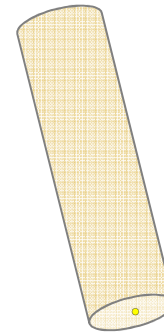
Micro **É**lectrode (ME) : Loi de Cottrell



$$I_{ME} = nFS_{ME}C\left(\frac{D}{\pi t_{ME}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$r_{ME} \sim 0.5$ ou 1.5mm

Ultra Micro **É**lectrode (UME)

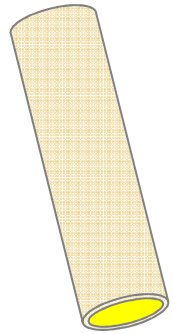


$$I_{UME} = 4nFDCr_{UME}$$

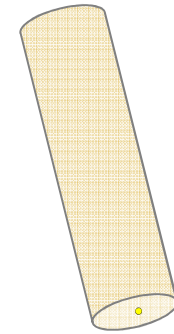
$r_{UME} \sim 12.5$ ou $25.0\mu\text{m}$

I (A) : intensité / **n** : nombre d'électrons / **F** (C.mol⁻¹) : constante de Faraday
S (cm²) : surface / **C** (mol.cm⁻³) : concentration / **D** (cm².s⁻¹) : coef de diffusion
r (cm) : rayon

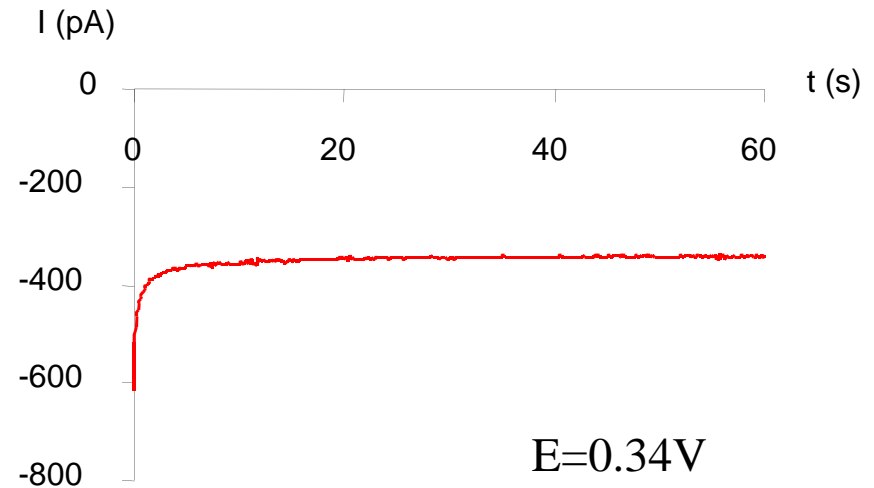
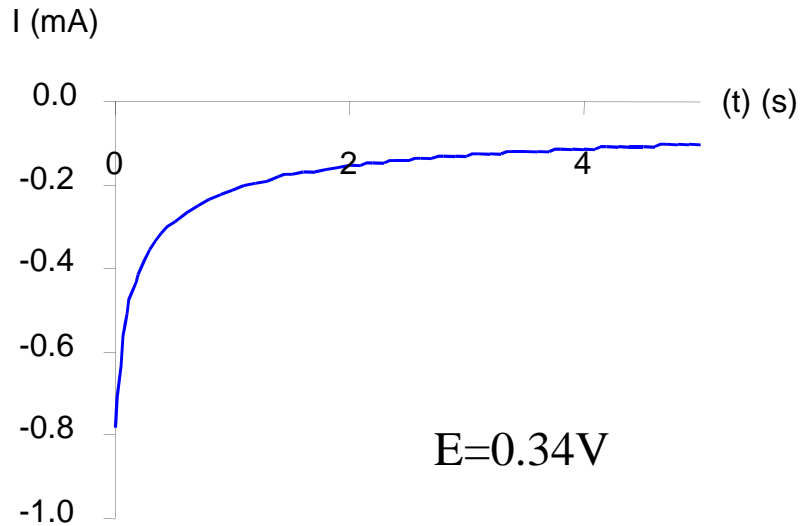
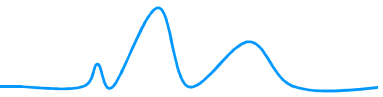
Méthode d'autocalibration : Chronoampérométrie



$$I_{ME} = nFS_{ME}C\left(\frac{D}{\pi t_{ME}}\right)^{\frac{1}{2}}$$



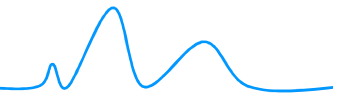
$$I_{UME} = 4nFDCr_{UME}$$



→ Détermination simultanée :

$$D = \frac{\pi}{16t_{MD}} \left(\frac{I_{UME} r_{ME}^2}{I_{ME} r_{UME}} \right)^2$$

$$C_{exp} = \frac{I_{UME}}{4nFDr_{UME}}$$



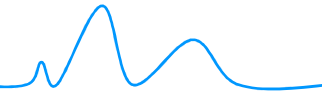
$$D = \frac{\pi}{16t_{MD}} \left(\frac{I_{UME} r_{ME}^2}{I_{ME} r_{UME}} \right)^2$$

$$C_{exp} = \frac{I_{UME}}{4nFD r_{UME}}$$

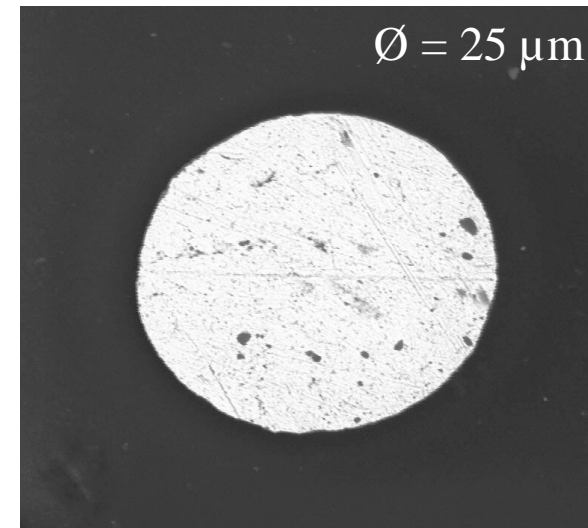
$$\%erreur = \frac{C_{exp} - C_{réelle}}{C_{réelle}} \%$$

r_{ME} (mm)	r_{UME} (μm)	$D_{complexe}$ ($10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$C_{réelle}$ (μM)	C_{exp} (μM)	%erreur
0.5	25.0	1.4	55.2	52.4	-5.1
1.5	12.5	2.2	57.1	56.6	-0.9
1.5	12.5	2.4	107.3	107.3	0.0
0.5	12.5	2.6	139.7	135.0	-3.4
0.5	25.0	2.3	139.7	136.0	-2.6
0.5	12.5	1.9	139.7	152.0	8.8
1.5	25.0	2.5	139.7	153.6	9.9

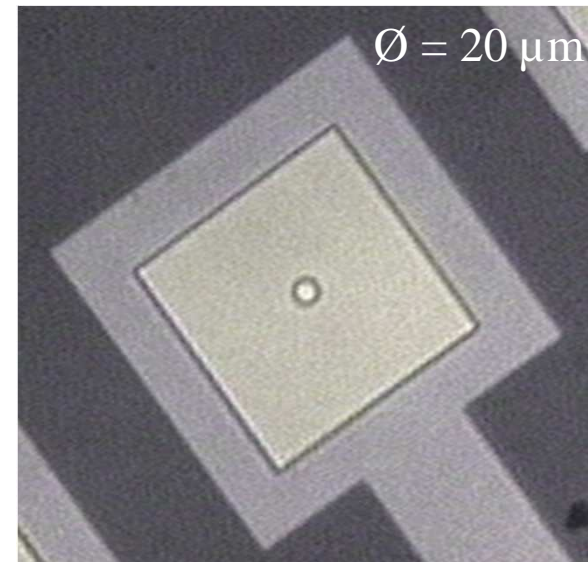
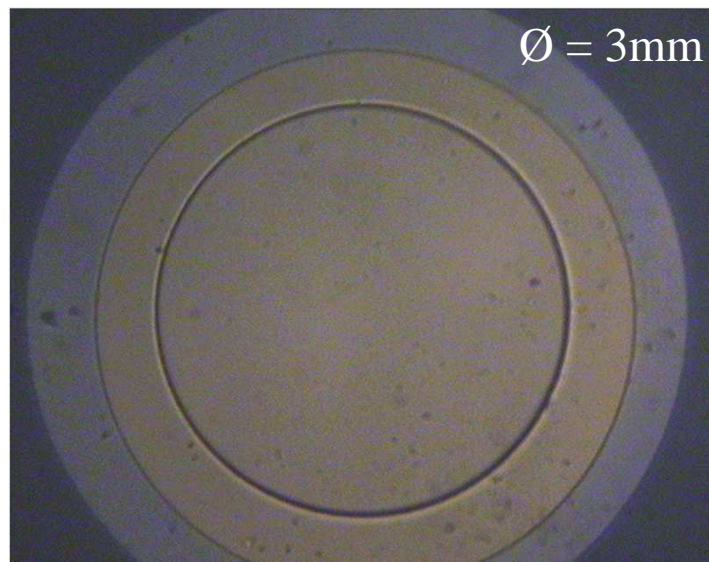
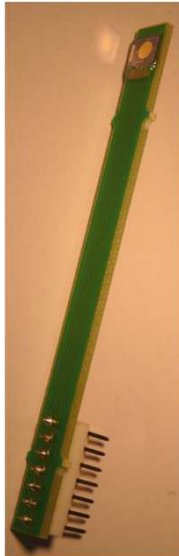
Giraud, Lesven *et al.*, 2012 (in press)

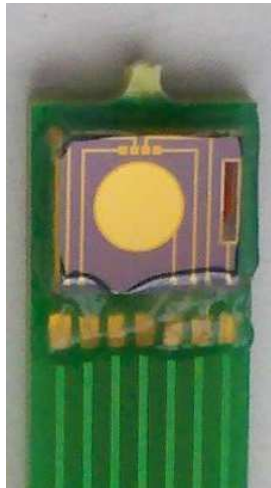
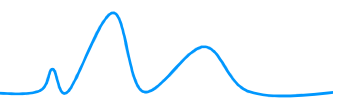


→ Électrodes LEGOS

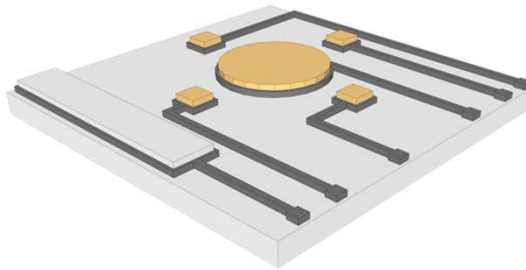


→ Microdispositifs LAAS

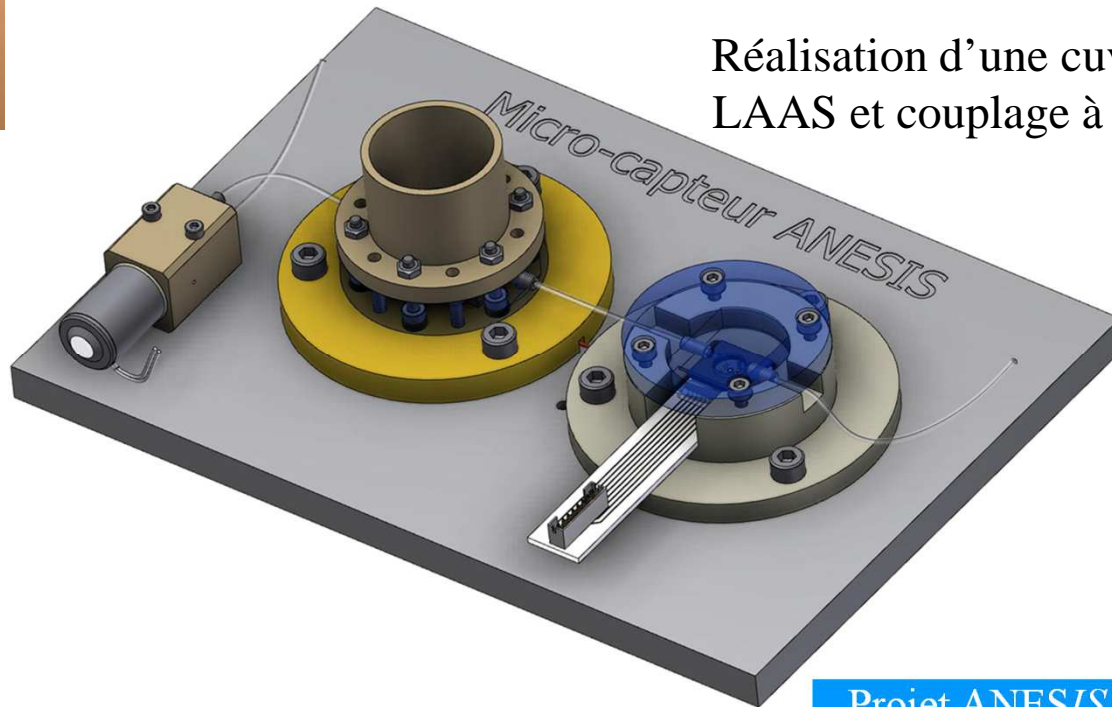
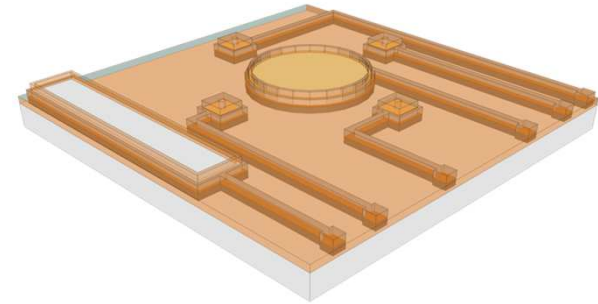




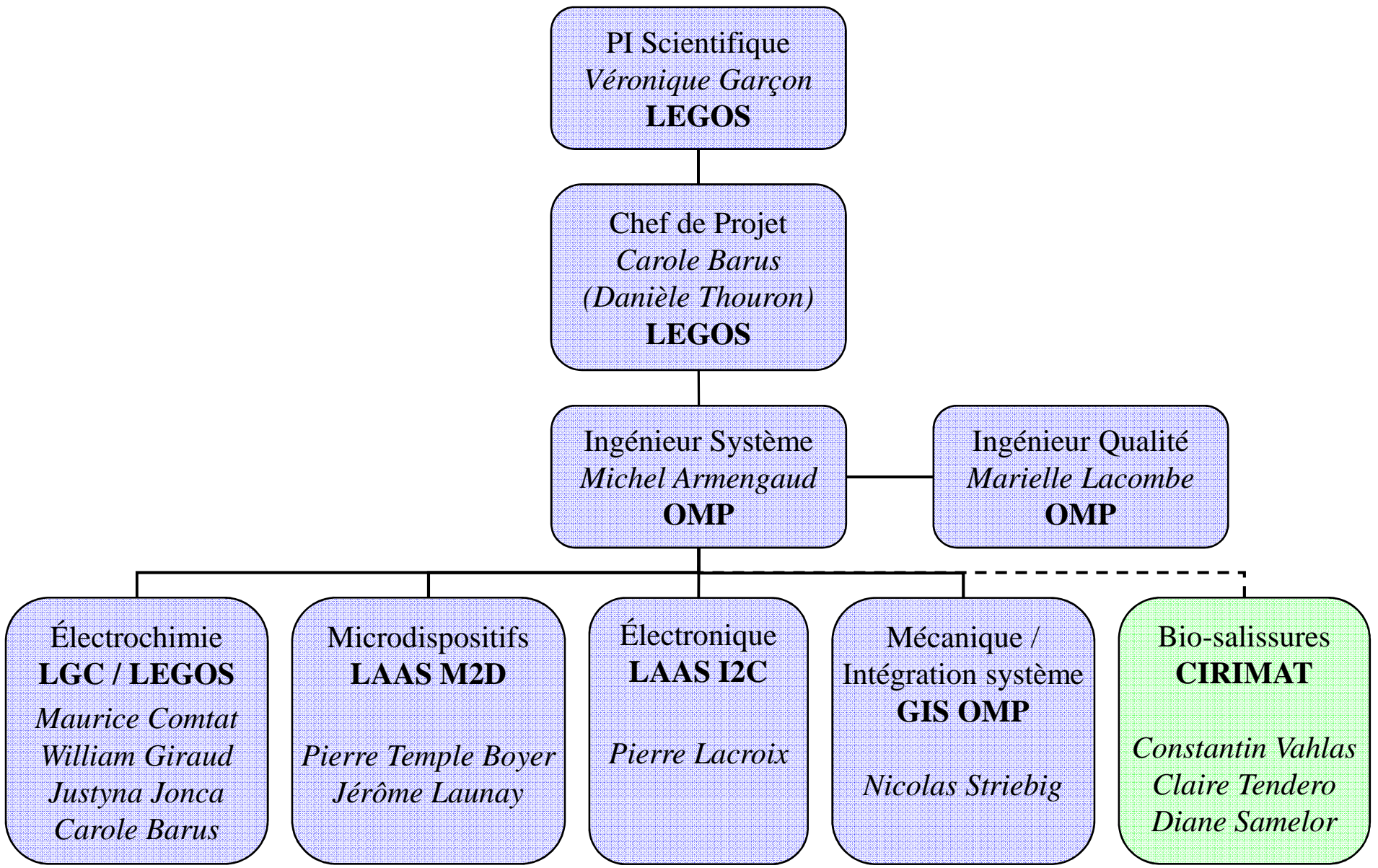
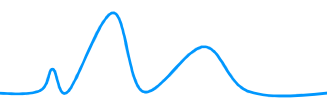
Dépôt métaux par CVD
(Chemical Vapor Deposition)



Passivation inorganique
à basse température (Si_3N_4)

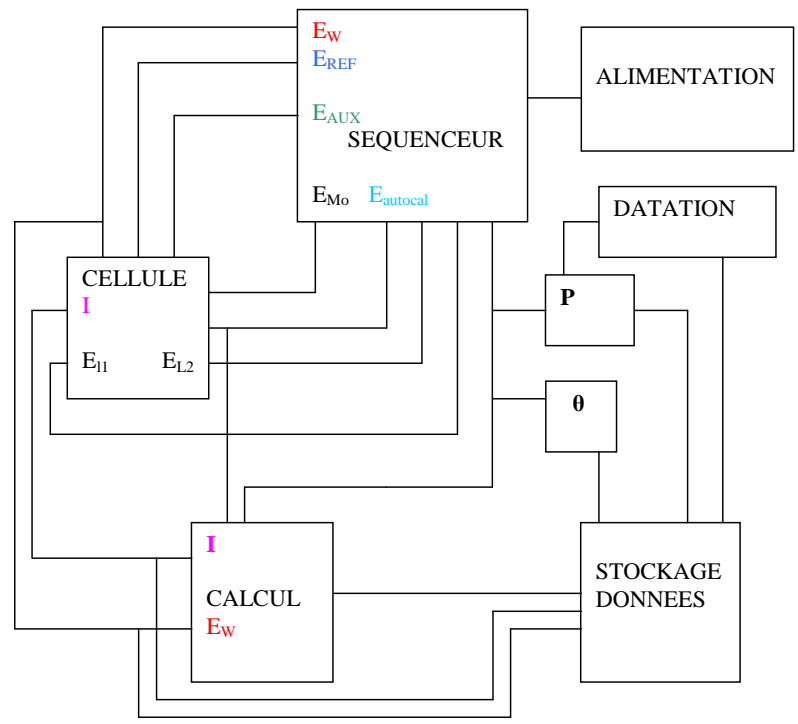
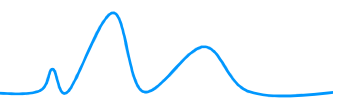


Réalisation d'une cuve avec microdispositifs
LAAS et couplage à la cuve Mo



A blue-toned underwater scene with light rays filtering through the water. The image shows a deep blue background with numerous bright, shimmering light rays and particles, creating a sense of depth and movement. The light rays are most prominent in the upper half of the frame, where they appear to be breaking through the surface of the water.

Merci pour votre attention



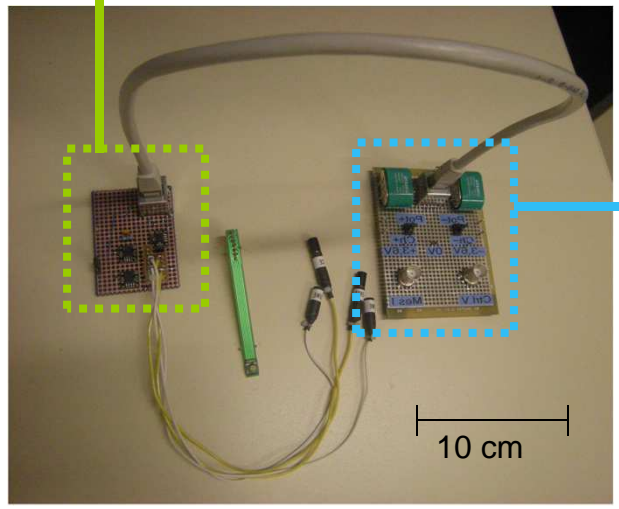
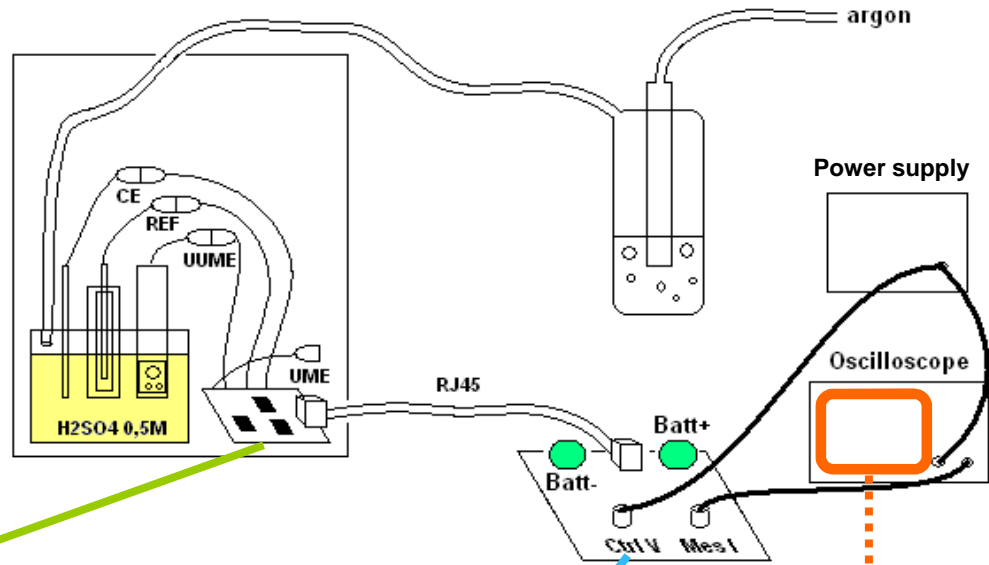
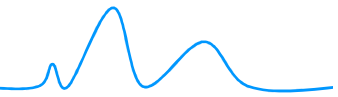
Étapes de mesures :

- Séquenceur et son alimentation : potentiostat et commande de prélèvement de l'échantillon
- Mesure pression, température et datation
- Prélèvement de l'échantillon $\Delta t(s)$
- Lancement d'un cycle de mesure (potentiostat) : nettoyage, conditionnement, mesure
- Stockage des données mesurées
- Stockage des données calculées
- Transmission des données

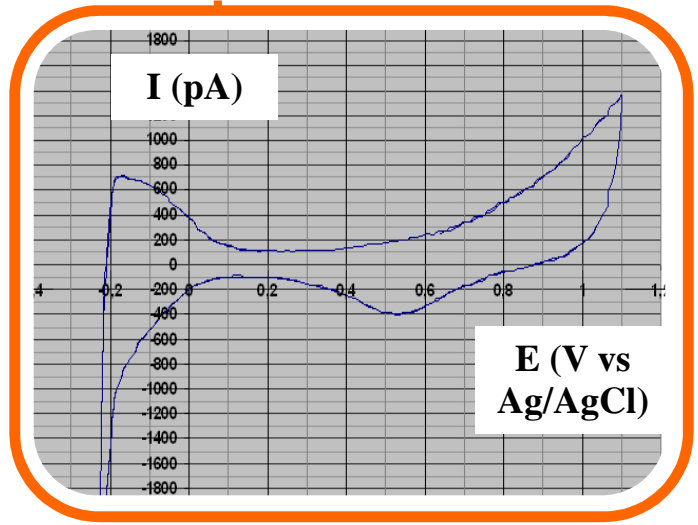
Environnement :

- Autonomie de 3 mois
- Possibilité de 3000 mesures : très faible consommation énergétique
- Boîtier soumis à une pression de 200 bars : connectique étanche à la pression

Carte électronique pour potentiostat : 1^{ers} tests

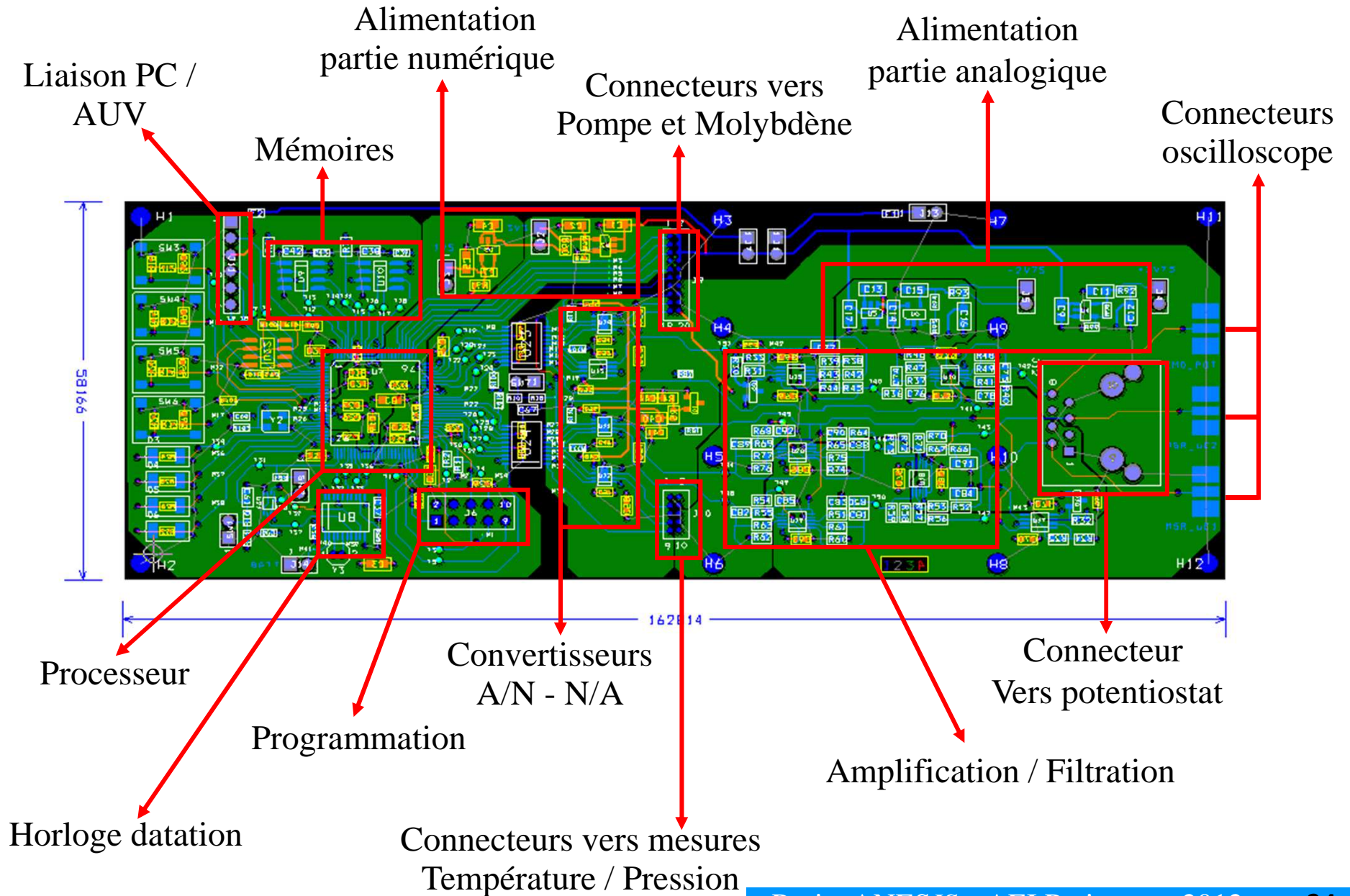
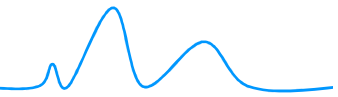


1st prototype carte électronique

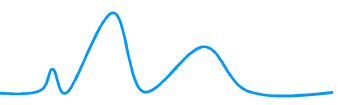


Voltammogramme cyclique observé à l'oscilloscope

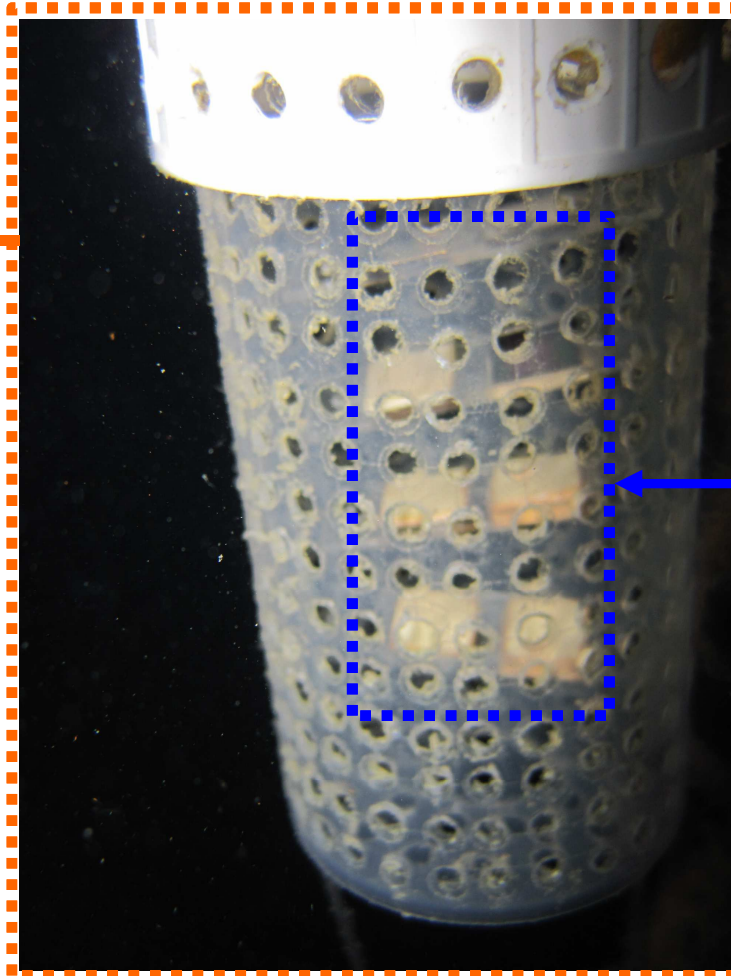
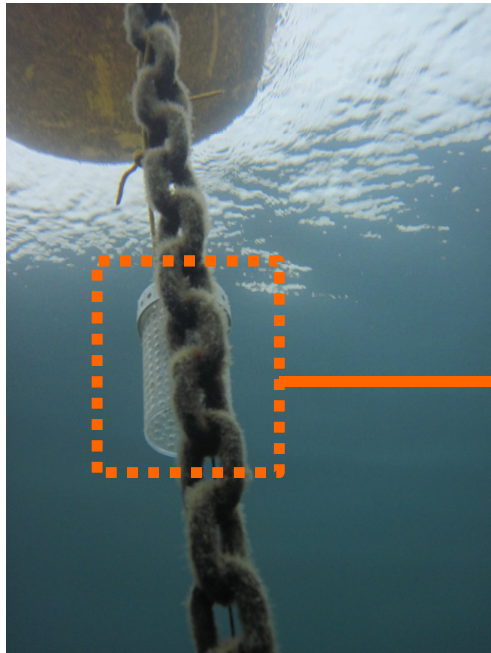
Prototype du circuit imprimé : 4 couches - 6 x 16 cm



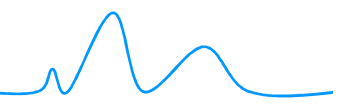
Protection contre les bio-salissures (CIRIMAT)



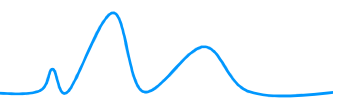
Échantillons déposés à La Seyne-sur-Mer durant 1 mois entre juillet et août 2011 par Laurent Beguery



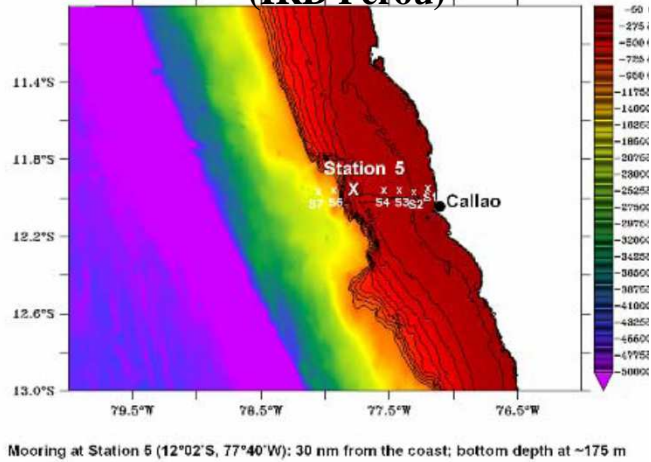
Echantillons :
→ PEEK avec ou sans traitement UV+Ag
→ Acier inox avec dépôts Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ag}$



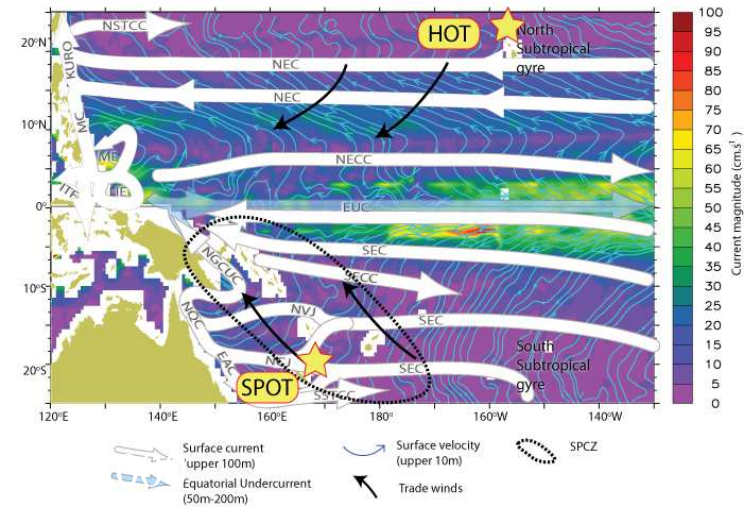
MAISOE/ANESIS(48mois)	2010	2011	2012	2013
	sept	sept		
Personnels contractuels MAISOE				
Post Doc1 LEGOS/LGC (T0+5)				
IR LEGOS (T0+28)				William Giraud
post Doc2 (LAAS) (T0+5)			??	?
Senior Scientist K.S. Johnson (T0+26)				
MAISOE/ANESIS(48mois)	2010	2011	2012	2013
SP1 Spécif et sélect de la technologie				
D1.1 Cahier des charges				
D1.5 Nitrate rapport faisabilité par électrochimie	juin			
D1.7 Nitrate sélection des technologies	juin			
SP2 Développement d'un capteur				
D2.1 : prototype Silicate				Fin sept 2012
Microdispositifs (LAAS)				
Cuve de mesure Silicates (LEGOS/LGC)				
Matériaux anti-corrosion / anti-biofouling (CIRIMAT)				
Réalisation mécanique cuve de mesure (GIS)				
Développement carte électronique (LAAS/LEGOS)				
Tests de validation Cuve de Mesure				
Réalisation carte électronique (LAAS/LEGOS)		avril		
SP3 Intégration des systèmes				
D3.1 : Prototypes de microsystèmes pour le milieu océanique				Fin Mars 2013
Étude, Réalisation du capteur				
Traitement de surface anti-corrosion/biofouling				
Tests pré-modèle de démonstration				
Réalisation du prototype silicate (et phosphates)				
SP4 Essai, Validation et Analyses in situ				
D4.1 : Rapport des tests et étalonnages				Fin sept 2012
D4.2 : Rapports des validations prototypes				Fin aout 2013
D4.3: Rapports des analyses in situ				



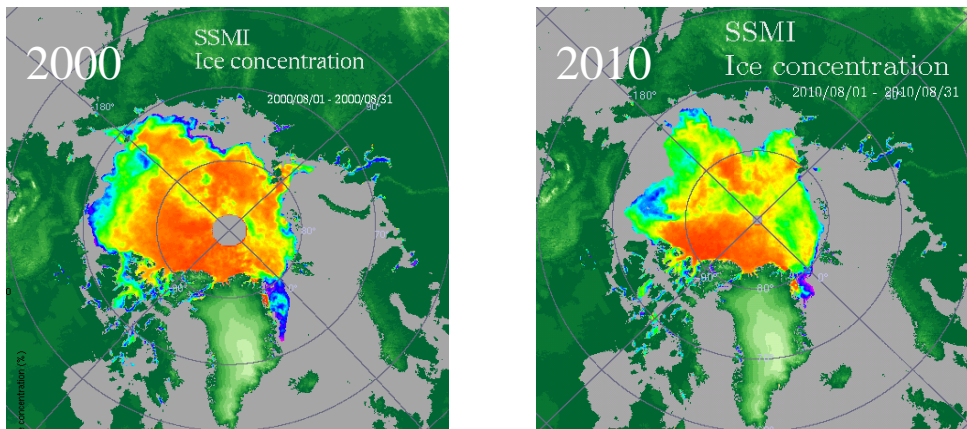
AMOP-Mouillage : OMZ au large du Pérou (IRD Pérou)



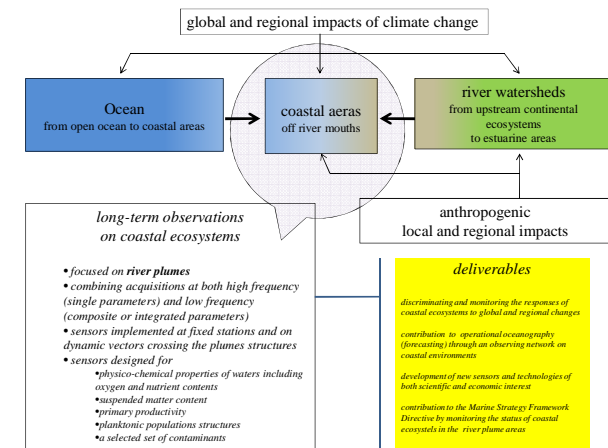
SOERE SPOT Sud Mouillage Pacifique (IRD LEGOS, Nouméa)



IAOOS : Ice Atmosphere Arctic Ocean Observing System (LOCEAN, Paris VI)



FONCE: French Observatory Network of Coastal Environment



FONCE: French Observatory Network of Coastal Environment

