

La Mesure Spectrophotométrique du pH et de l'Alcalinité dans les Eaux Continentales

Développement de la méthode et intégration dans un capteur de mesure *in-situ* haute fréquence

Yacine DARMOUL

Directeurs de Thèse : Marc Benedetti & François Prévot
Equipe de Géochimie des Eaux

Soutenance de Thèse . 11 septembre 2012

« limnologie carbocentrique » Prairie, 2008

3% de la surface des continents

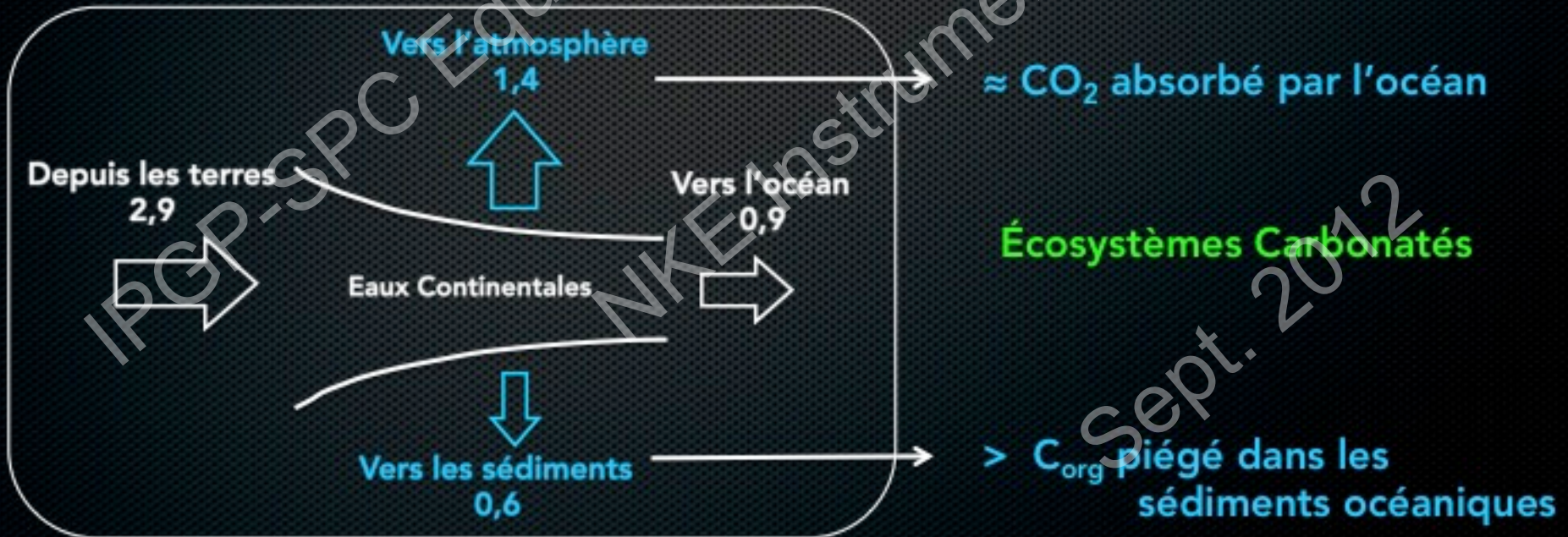
mais contribution importante au cycle du C

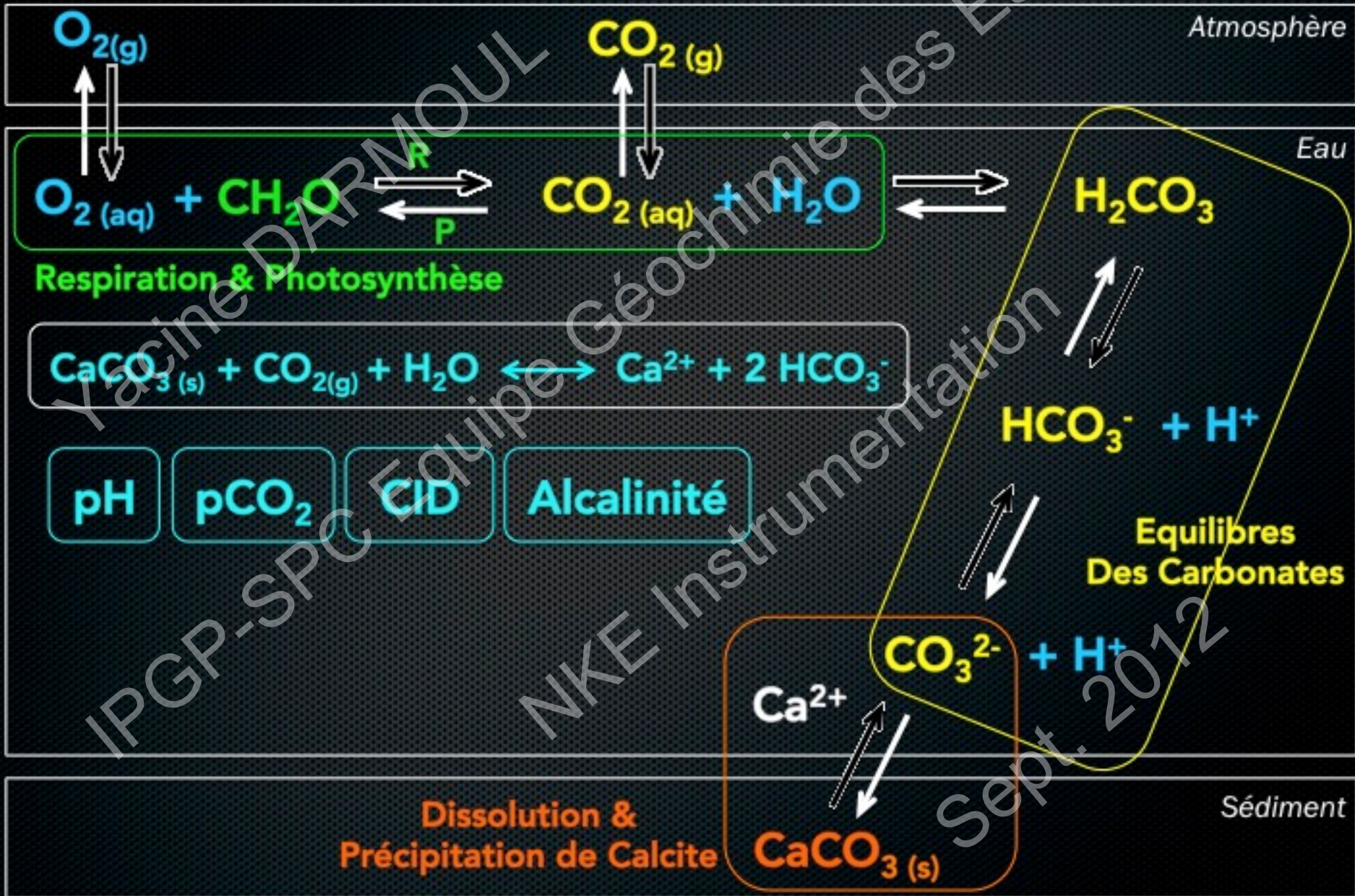
Cole, 2007 ; Duarte 2008 ; Tranvik, 2009

Forte réactivité biogéochimique

« Active pipe model » Tranvik, 2009

Flux de C à travers les eaux continentales en Pg.an⁻¹





pH

pCO₂

CID

Alcalinité

« **Potentiel Hydrogène** »

Activité des ions H⁺ en solution

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$$

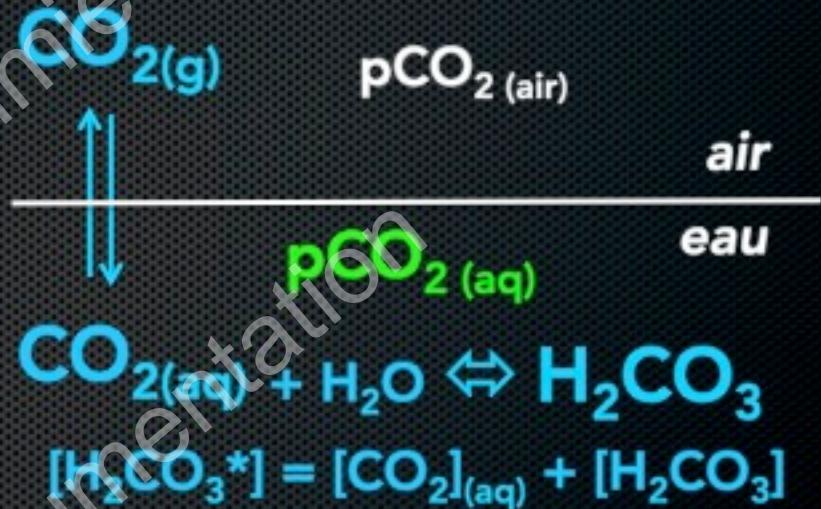
pH

pCO₂

CID

Alcalinité

Pression partielle de CO₂
dans l'eau



Loi de Henry (1803)

$$p\text{CO}_{2(aq)} = K_H \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

$$K_H = 29,4 \text{ atm.L.mol}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

pH

pCO₂

CID

Alcalinité

Carbone Inorganique Dissous

$$\text{CID} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$



Grandeur Conservatrice

En l'absence de processus biogéochimiques
indépendante de la température et de la pression

pH

pCO₂

CID

Alcalinité

Mesure de la capacité d'une eau à neutraliser les acides :

Réserve de bases disponibles

$$\text{Alc} = \sum [\text{Bases}] - \sum [\text{Acides}]$$

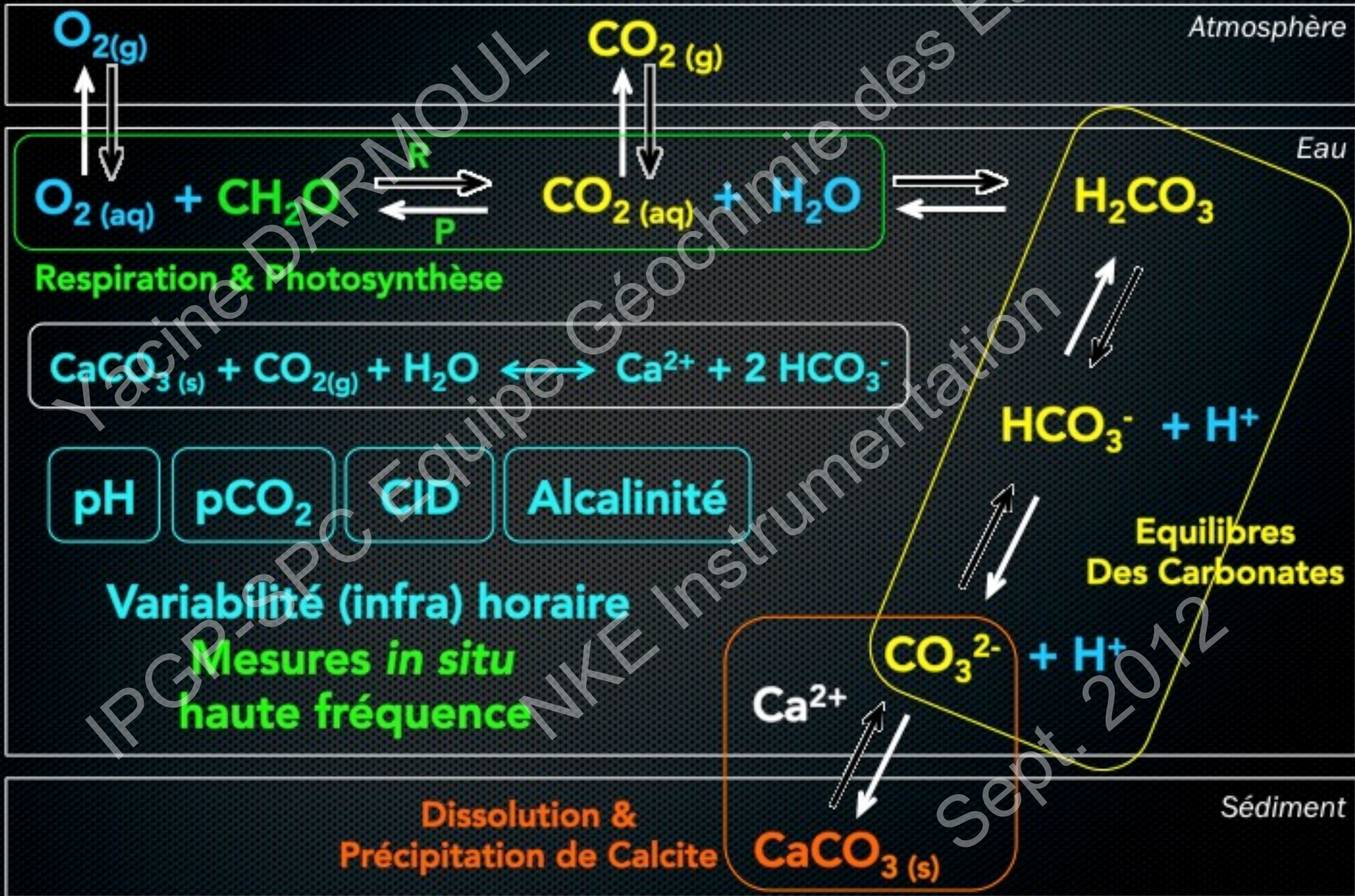
$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{b}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

[b⁻] : Phosphates, borates, silicates, sulfures, anions organiques ...

Grandeur analytique directe ...

Titration Acide

... et Conservative



Système Carbonate dans
les eaux continentales

in – situ
haute fréquence

1
Couple pH - Alc

2
Spectrophotométrie

pH

Alc

4
Système automatisé
« Capteur »

Prototype
Paillasse

Prototype de
terrain

3
Développement de la méthode

Système Carbonate dans
les eaux continentales

in – situ
haute fréquence



Couple pH - Alc

Erreurs sur le calcul des paramètres non mesurés dans le milieu marin

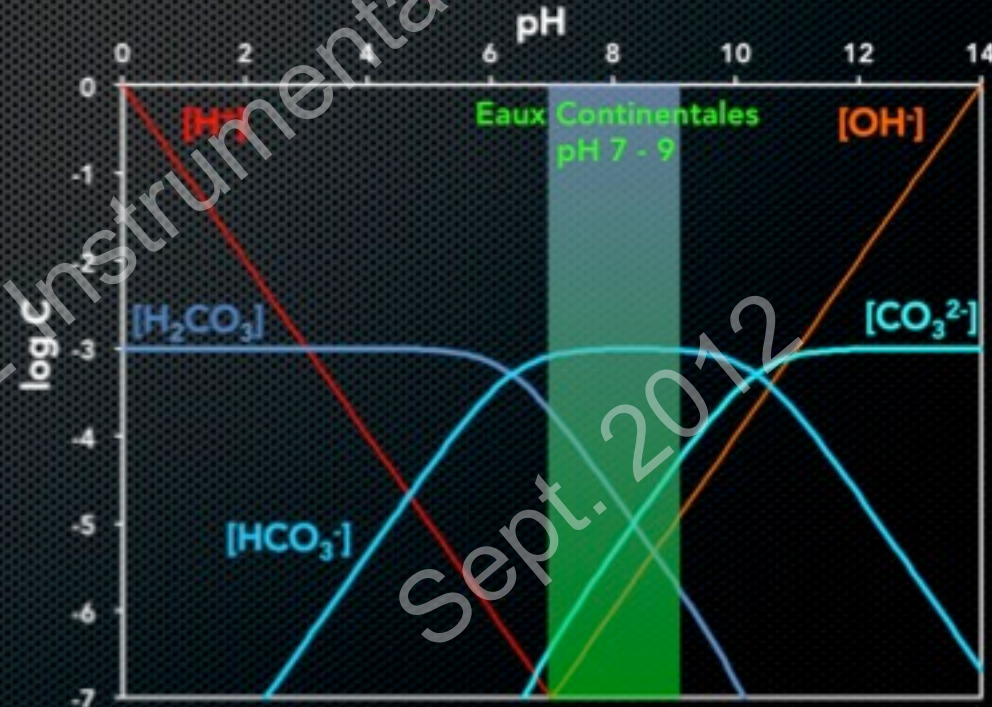
pH : $\pm 0,002$ Alc : $\pm 4 \mu\text{M}$ CID : $\pm 2 \mu\text{M}$ pCO₂ : $\pm 2 \mu\text{atm}$ (Millero et al., 1995)

Couple mesuré	ΔpH	ΔAlc	ΔCID	ΔpCO_2
pH - pCO ₂	*	± 21	± 18	*
Alc - CID	$\pm 0,0062$	*	*	$\pm 5,7$
pH - Alc	*	*	$\pm 3,8$	$\pm 2,1$
pH - CID	*	$\pm 2,7$	*	$\pm 1,8$

Erreurs importantes / Non conservatifs

Inadapté aux eaux continentales

Diagramme de Sillen - Solution Carbonatée 10⁻³ M
Système Fermé



CID $\approx$ Alc

$\Delta \text{Alc} : 2\%$; $\Delta \text{CID} : 5\%$

$\Delta \text{pH} \approx 1 !$

(Michard, 2002)

Erreurs sur le calcul des paramètres non mesurés dans le milieu marin

pH : $\pm 0,002$ Alc : $\pm 4 \mu\text{M}$ CID : $\pm 2 \mu\text{M}$ pCO_2 : $\pm 2 \mu\text{atm}$ (Millero et al., 1995)

Couple mesuré	ΔpH	ΔAlc	ΔCID	ΔpCO_2	
pH - pCO_2	*	± 21	± 18	*	Erreurs importantes / Non conservatifs
Alc - CID	$\pm 0,0062$	*	*	$\pm 5,7$	Inadapté aux eaux continentales
pH - Alc	*	*	$\pm 3,8$	$\pm 2,1$	Préférable de mesurer le pH
pH - CID	*	$\pm 2,7$	*	$\pm 1,8$	Choix technologiques

Héritage :

Spectrophotométrie et indicateurs colorés pour le pH et la pCO_2 (eau de mer)
Bouées Carioca (LGE, LODYC, INSU, NKE)

pH : Mélange indicateur / échantillon

pCO_2 : Mesure de pH après **équilibration** avec l'échantillon

Alc : Mélange acide coloré / échantillon

Technologie **commune au pH**

Contrairement au CID : titration + mesure pCO_2

Système Carbonate dans
les eaux continentales

in – situ
haute fréquence

Propagation des Erreurs de Calculs
Choix technologiques

Couple pH - Alc

Besoin Scientifique

Méthodes de Mesure

Besoins Scientifiques:

Précision

Observer les variations fines (du pH et de l'Alc)

Justesse

Calcul de la $p\text{CO}_2$ et du CID

Eaux Continentales

Variabilité du système : gamme de mesure large

Haute Fréquence

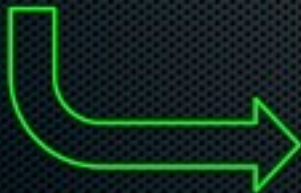
Variation Rapide : (Infra) Horaire

In-Situ

Modification minimum de l'échantillon

Automatisable

Observation à long terme : année(s)



Méthode pertinente pour la mesure du système carbonate dans les eaux continentales

Propagation des Erreurs de Calculs
Choix technologiques

Système Carbonate

in-situ
haute fréquence

Couple pH - Alc

Besoin Scientifique

Méthodes de Mesure

Potentiométrie

Spectrophotométrie

POTENTIOMETRIE : L'ELECTRODE DE VERRE



Précision

Précision : $\pm 0,01$ Justesse : $\pm 0,05$

Justesse

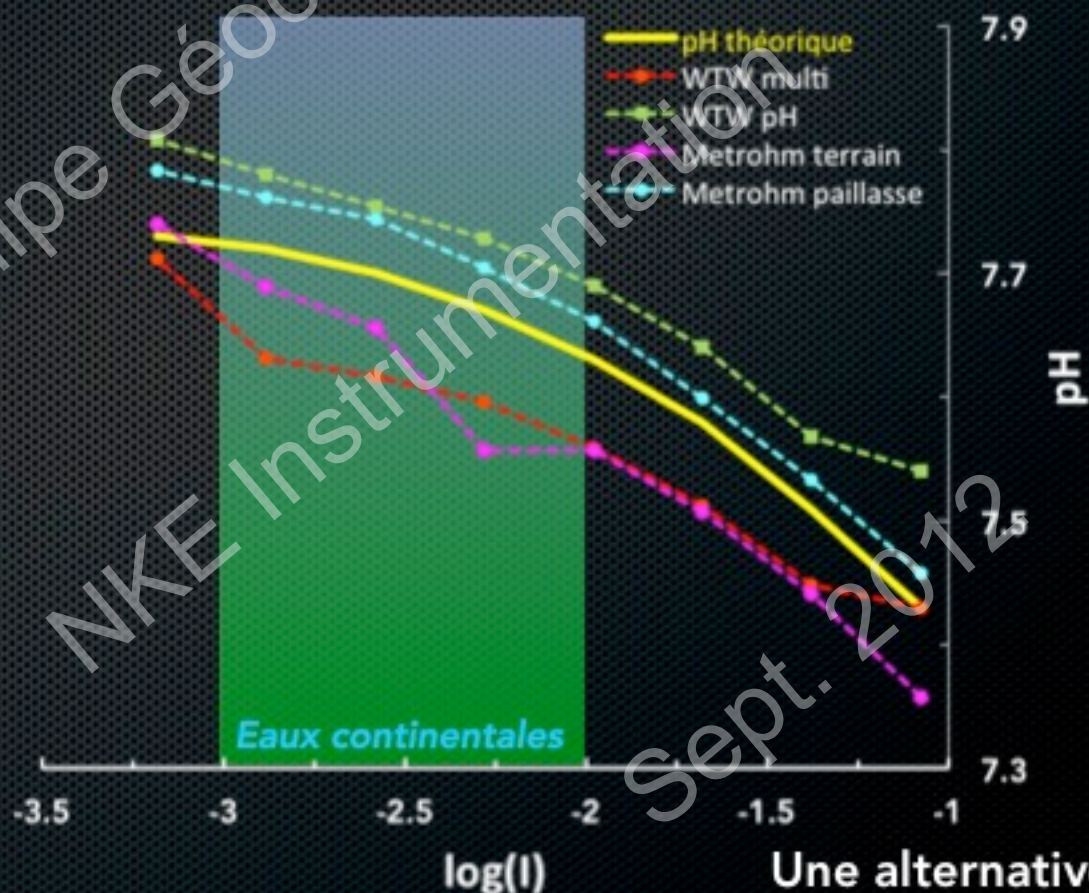
Eaux Continentales

Haute Fréquence

In-Situ

Automatisable

Dilution tampon 7.413 de $I = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ à $I = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$



Une alternative ... ?



POTENTIOMETRIE : L'ELECTRODE DE VERRE

Précision

Précision : $\pm 0,01$ Justesse : $\pm 0,05$

Justesse

Dérive : Etalonnage Fréquent

Eaux Continentales

Calibration classique inadaptée eaux continentales

Haute Fréquence

Biofouling : Nettoyage Fréquent

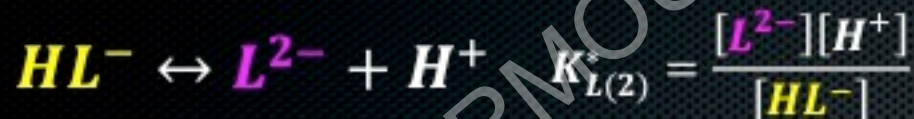
In-Situ

Stabilisation longue dans les eaux mal tamponnées
(plusieurs heures)

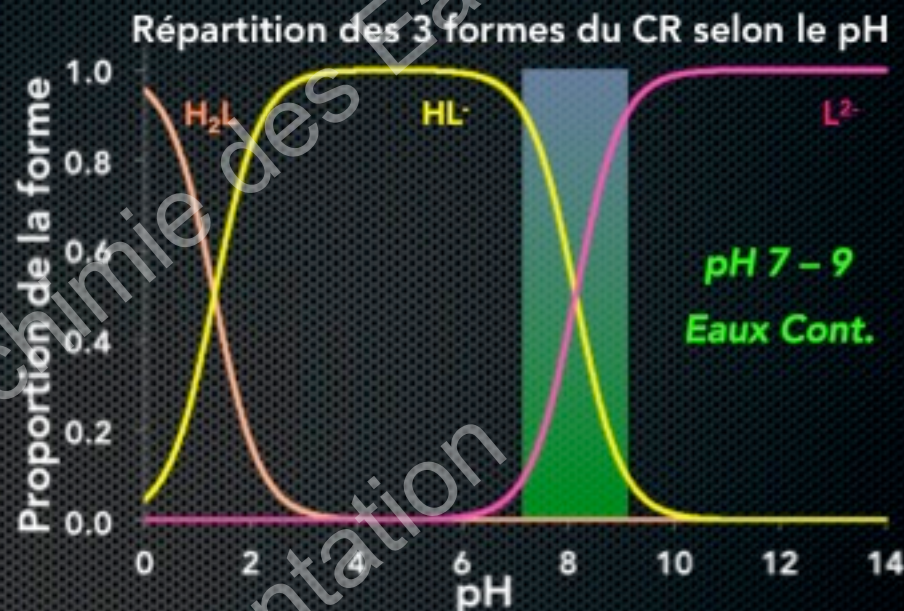
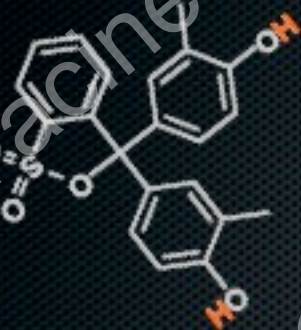
Automatisable

Une alternative ... ?

Sulfonephtaléines : **Diacides Faibles**



Rouge de Crésol : $pK_{CR} \approx 8,2$



Gamme de pH limitée $\approx [pK_{CR} - 1 ; pK_{CR} + 1]$

... Autre gamme de pH, autre indicateur ...

$$pH = pK_{CR}^* + \log \left(\frac{[L^{2-}]}{[HL^-]} \right)$$

Henderson, 1908

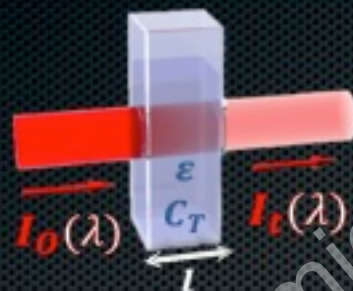
Déduit d'une mesure
spectrophotométrique

Loi de BEER – LAMBERT (1852)

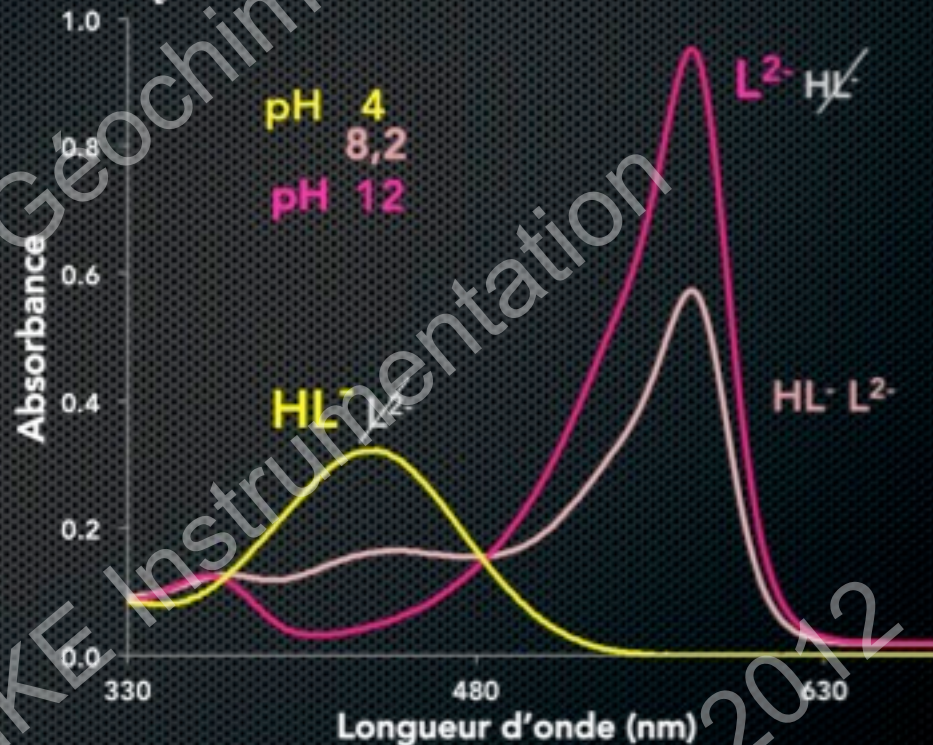
Rouge de Crésol



Mesure
aux longueurs d'onde
de maximum d'absorption
de chaque forme



$$-\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = A = \epsilon l C_T$$



Henderson (1908)

$$pH = pK_{CR}^* + \log \left(\frac{[L^{2-}]}{[HL^-]} \right)$$

Beer-Lambert aux 2 longueurs d'onde

$$A'_i = \epsilon_i^A [HL^-] + \epsilon_i^B [L^{2-}]$$

$i = 434 \text{ nm} ; 572 \text{ nm}$

$$pH = pK_{CR}^* + \log \left(\frac{R - e_1}{e_2 - R \cdot e_3} \right)$$

Robert-Baldo et al., 1985

pK_{CR}^*

Constante
Thermodynamique

Lois température et
force ionique

$$e_1 = \frac{\epsilon_2^A}{\epsilon_1^A} \quad e_2 = \frac{\epsilon_2^B}{\epsilon_1^A} \quad e_3 = \frac{\epsilon_1^B}{\epsilon_1^A}$$

Constantes optiques

ϵ_i^A

pH 4

ϵ_i^B

pH 12

$\lambda_{434} \quad \lambda_{572}$

$$R = A'_{434} / A'_{572}$$

Mesure

après mélange
avec l'échantillon

ELECTRODE DE VERRE

Précision : $\pm 0,01$ Justesse : $\pm 0,05$

Précision

$\pm 0,0005$

Justesse

$\pm 0,003$

Eaux Continentales

Haute Fréquence

0,5 Hz

In-Situ

Automatisable

SPECTROPHOTOMETRIE



Mesure Optique à 2 Longueurs d'Onde

Le premier Robert-Baldo et al., 1985

Eaux Cont. Yao et al., 2001 French et al., 2002

Systèmes autonomes in-situ haute fréquence

"SAMI-pH"

Martz et al. 2003

Yuan et al. 2008

"SEAS-pH"

Liu et al. 2006

Rapport d'absorbances
(aucun risque de dérive)

Calibration unique au laboratoire

TITRATION ALC : ACIDE FORT Multi-Points (Gran, 1952)

PH : ELECTRODE

Précision

$\pm 2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (<1%) **Excellente**

Justesse

$\pm 3 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (<1%) **Nécessité de standardisation**

Eaux Continentales

Haute Fréquence

Temps d'analyse (10 min)

In Situ

Au laboratoire / Embarqué sur un navire

Automatisable

Automatisation relativement complexe sur le terrain





TITRATION ALC : ACIDE FORT **Point Unique** (Culberson, 1970)

PH : SPECTROPHOTOMETRIE

Précision

$\pm 2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$

Breland et al., 1993

Justesse

Automatisée... mais seulement au laboratoire

Byrne et al., 2010

Eaux Continentales

Variations Alc importantes :

Acide Faible (HFO) supérieur à l'Acide Fort (HCl)

Gamme de mesure plus large

Podda et Michard., 1994

Haute Fréquence

Temps d'analyse ~~(10 min)~~ 1 min

In Situ

Courbes de calibration avec étalons nécessaires

Mesures temporellement étendues posent des questions

Automatisable

Besoin d'une méthode *in situ*

« calibration - free » comme pour le pH

Méthode à 2 longueurs d'onde
basée sur Podda et Michard, 1994

Système Carbonate dans
les eaux continentales

in – situ
haute fréquence

Propagation des Erreurs de Calculs
Choix technologiques

Couple pH - Alc

« Besoin Scientifique »

Méthodes de Mesure

Potentiométrie

Spectrophotométrie

pH

Alc

Lacune
Méthodologique

Développement d'une méthode
à 2 longueurs d'onde

Principes Théoriques

$$Alc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] - [H^+]$$

Titration :

Ajout unique **acide faible**
pH **spectrophotométrique**

Acide Formique (**HFo**)

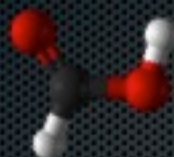
$$pK_{Fo} \approx 3,6$$

+

Bleu de Bromophénol (**BPB**)

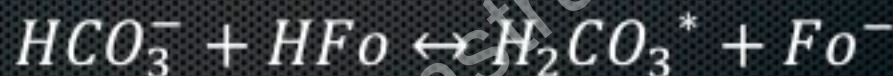
$$pK_{BPB} \approx 3,8$$

$$\lambda_1 = 437 \text{ nm}, \lambda_2 = 592 \text{ nm}$$



+ NaCl
(tampon de force ionique)

CWA
Colored Weak Acid



Après Réaction

$$\tau_E \cdot Alc = [Fo^-] + [L^{2-}] - [H^+]$$

τ_E Facteur de dilution de l'échantillon

$$\tau_E \cdot Alc = [Fo^-] + [L^{2-}] - [H^+]$$

Code Couleur

Constantes Thermodynamiques

Constantes Optiques

Mesure

$$[H^+] = \frac{K_{BPB}^*}{\frac{R - e_1}{e_2 - R \cdot e_3}} = K_{BPB}^* \cdot DR'$$

$$[L^{2-}] = \frac{A'_2 \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A A'_1}{\varepsilon_2^B \varepsilon_1^A - \varepsilon_2^A \varepsilon_1^B}$$

$$\text{avec } \alpha_K = \frac{K_{BPB}^*}{K_{Fo}^*}$$

$$[Fo^-] = \Phi_{CWA} \cdot (A'_2 - e_1 \cdot A'_1) \cdot \frac{1 + DR'}{1 + \alpha_K \cdot DR'}$$

$$\Phi_{CWA} = \frac{Fo_T}{A'_{2(B)} - e_1 \cdot A'_{1(B)}}$$

$\frac{Fo_T}{L_T}$ Caractéristique d'une CWA
Indépendant du volume injecté

Darmoul et al., in review ES&T

Système Carbonate dans
les eaux continentales

in – situ
haute fréquence

Propagation des Erreurs de Calculs
Choix technologiques

Couple pH - Alc

« Besoin Scientifique »

Méthodes de Mesure

Potentiométrie

Spectrophotométrie

pH

Alc

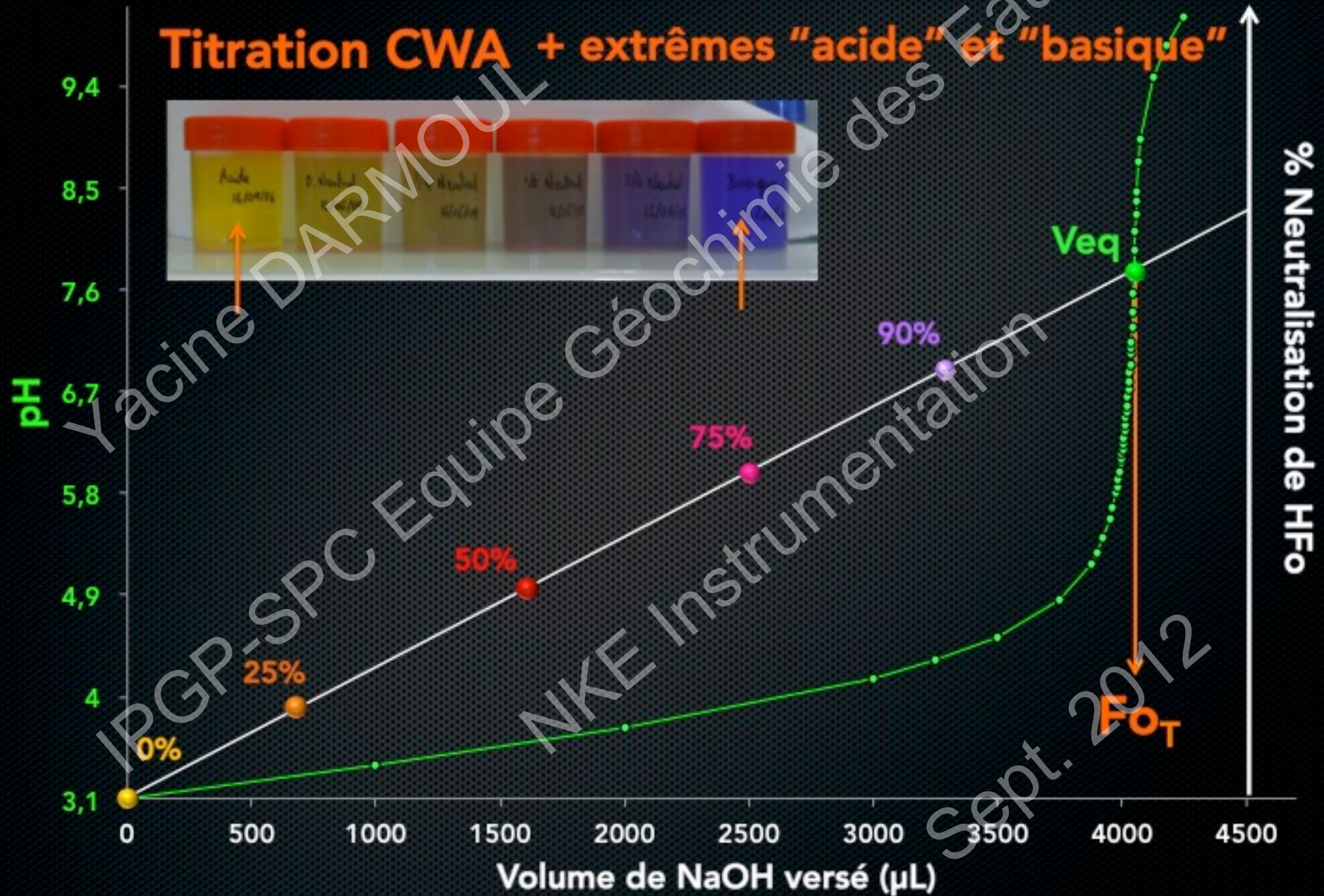
Lacune
Méthodologique

Développement d'une méthode
à 2 longueurs d'onde

Principes Théoriques

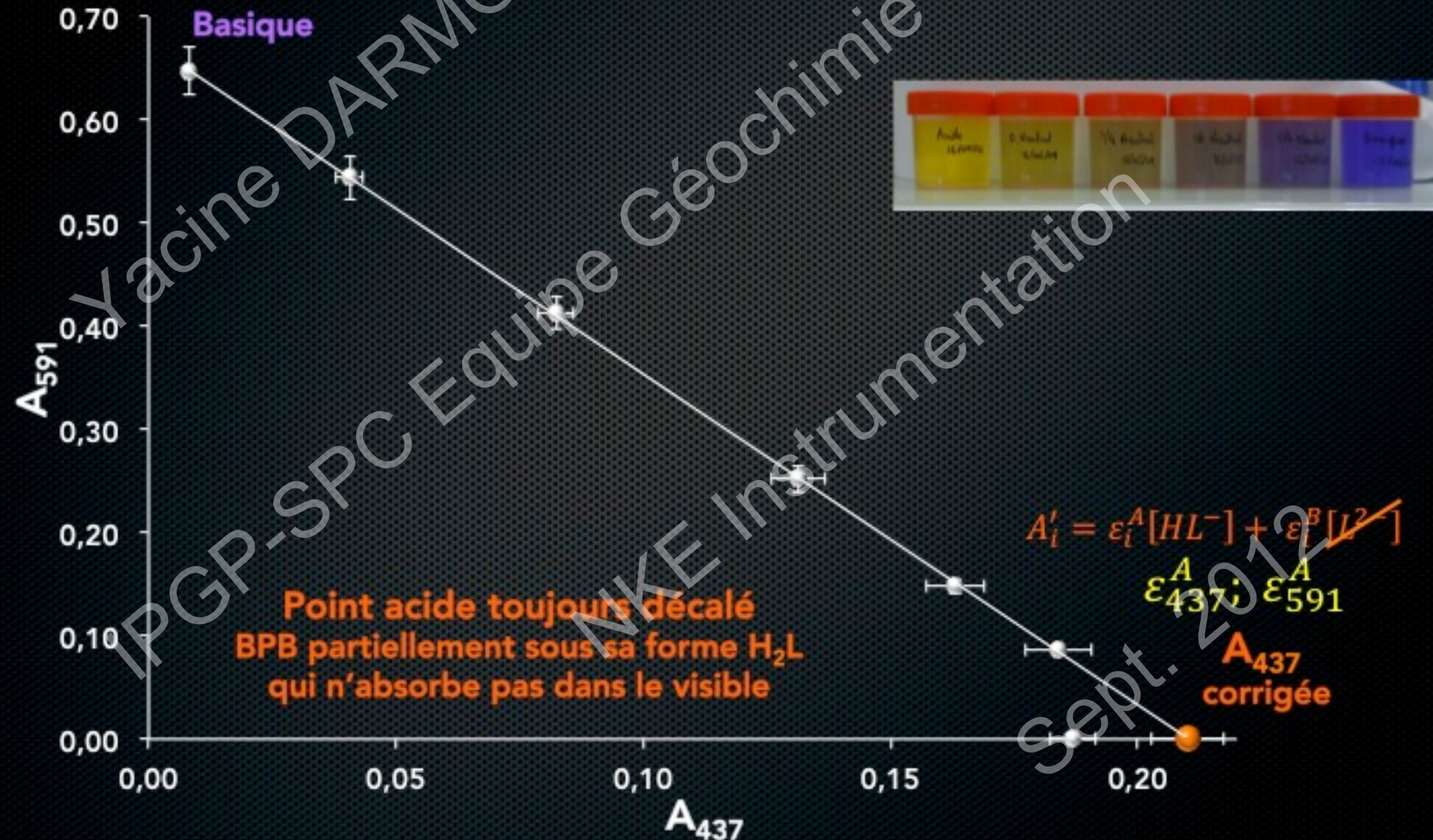
Validation Laboratoire

Titration CWA + extrêmes "acide" et "basique"



$$A'_i = \varepsilon_i^A [HL^-] + \varepsilon_i^B [L^{2-}] \quad \varepsilon_{437}^B, \varepsilon_{591}^B$$

$$\Phi_{CWA} = \frac{F_{OT}}{A'_{437(B)} - e_1 \cdot A'_{591(B)}}$$

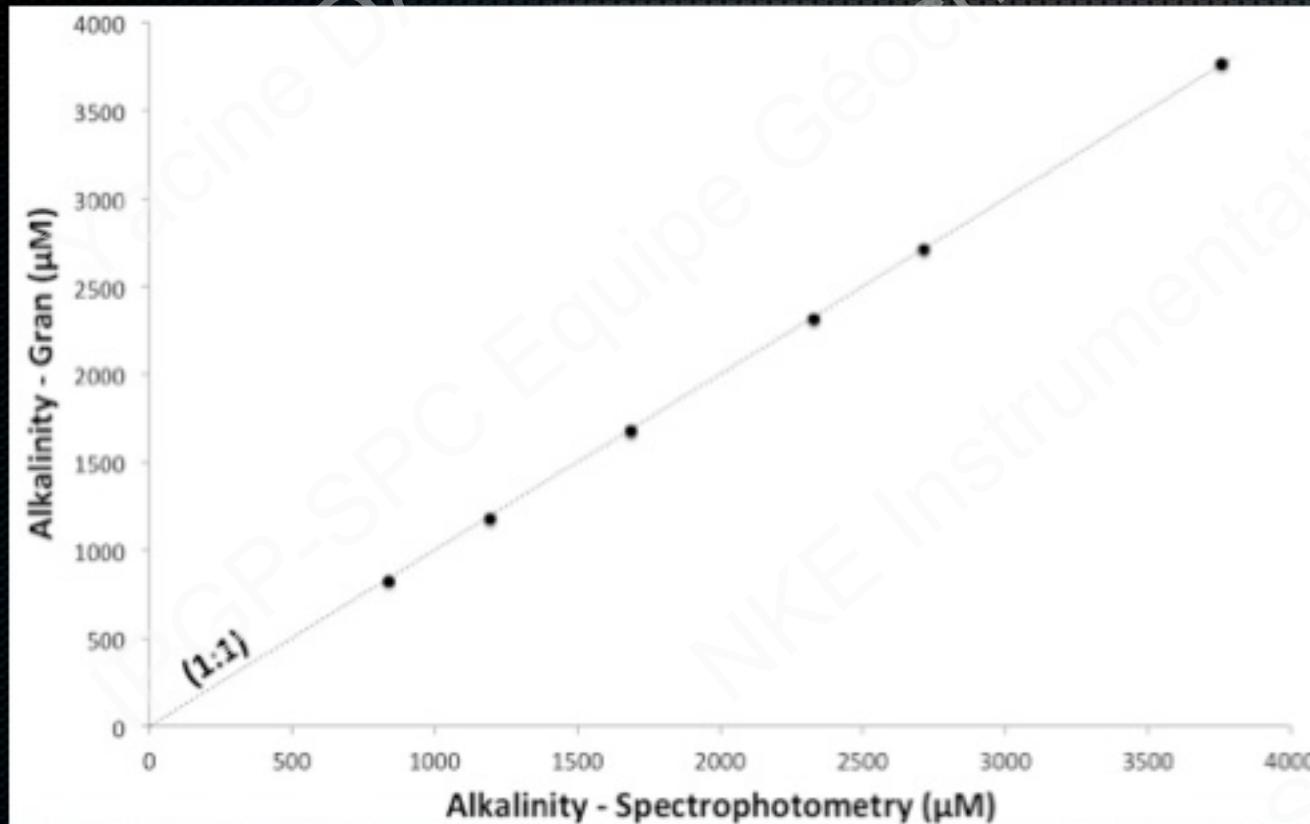


Validation de la méthode sur 6 eaux minérales : $Alc \approx 800$ à $3800 \mu M$

1. Titrées par la **méthode de Gran** (référence)

2. **Mesure spectrophotométrique**

Mélange 20 mL d'eau + 1 mL de CWA : $Fo_T = 4800 \mu M$



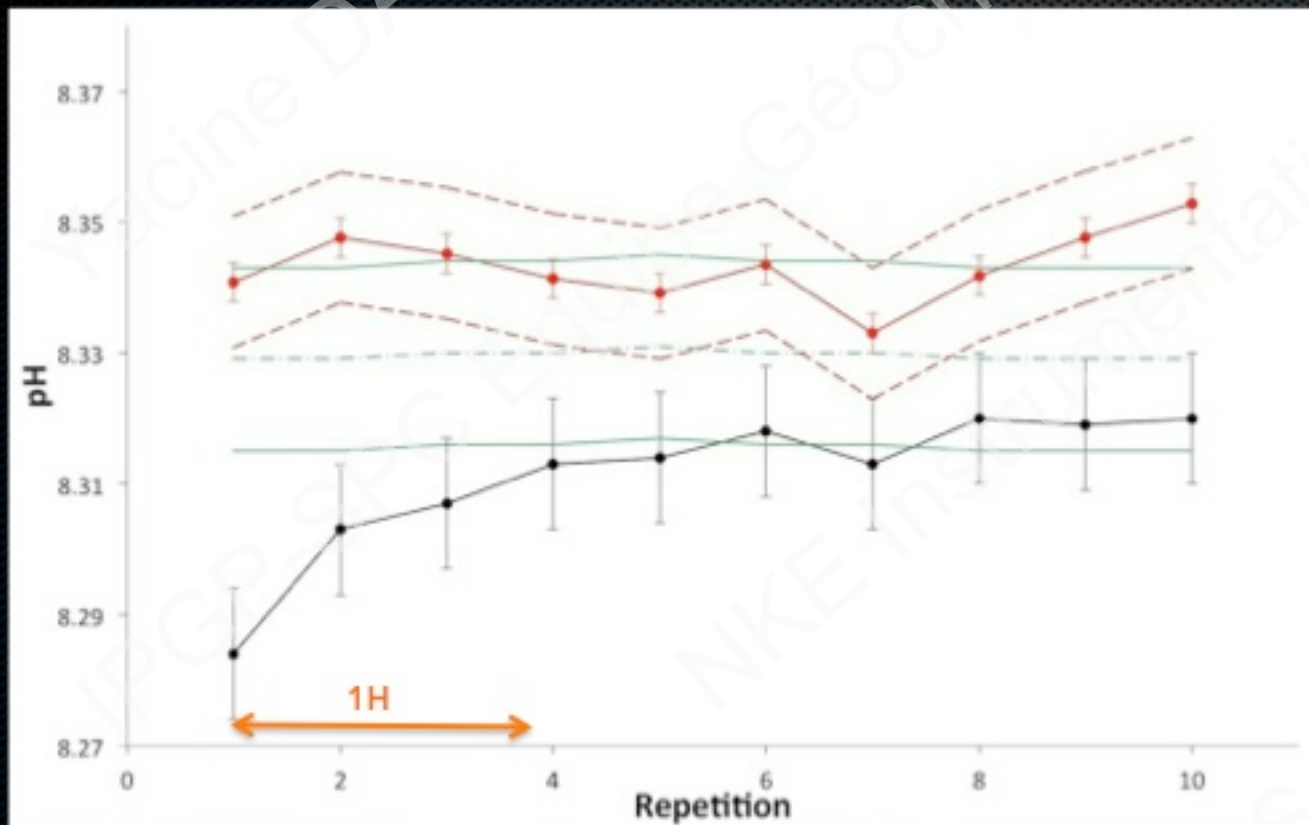
Précision
 $\pm 7 \mu M$ ($n=10$)

Justesse
 (/ Gran)
 -18 μM (2%)
 (20 % Neutral. HFo)
 -2 μM (<0,5%)
 (75 % Neutral. HFo)

Darmoul et al., in review ES&T

Validation de la méthode pH sur un tampon de force ionique faible
Mélange Borate et HCl, $I = 0,012 \text{ M}$

1. Modèle théorique (Sillen)
2. Electrode de verre (Aquatrode +, Metrohm)
3. Mesure spectrophotométrique (Rouge de Crésol)



Sillen
pH = 8,330

Spectro.
pH = 8,343 ± 0,005

Electrode
8,311 ± 0,01

Darmoul et al., in review ES&T

Propagation des Erreurs de Calculs
Choix technologiques

Système Carbonate dans
les eaux continentales

in – situ
haute fréquence

Couple pH - Alc

« Besoin Scientifique »

Méthodes de Mesure

Potentiométrie

Spectrophotométrie

pH

Alc

Système Automatisé
« Capteur »

Adaptation des
méthodes

Lacune
Méthodologique

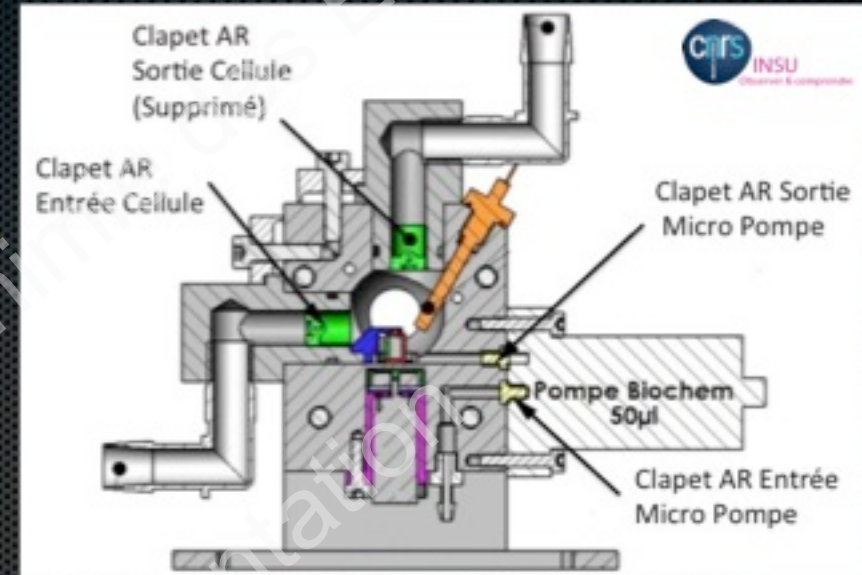
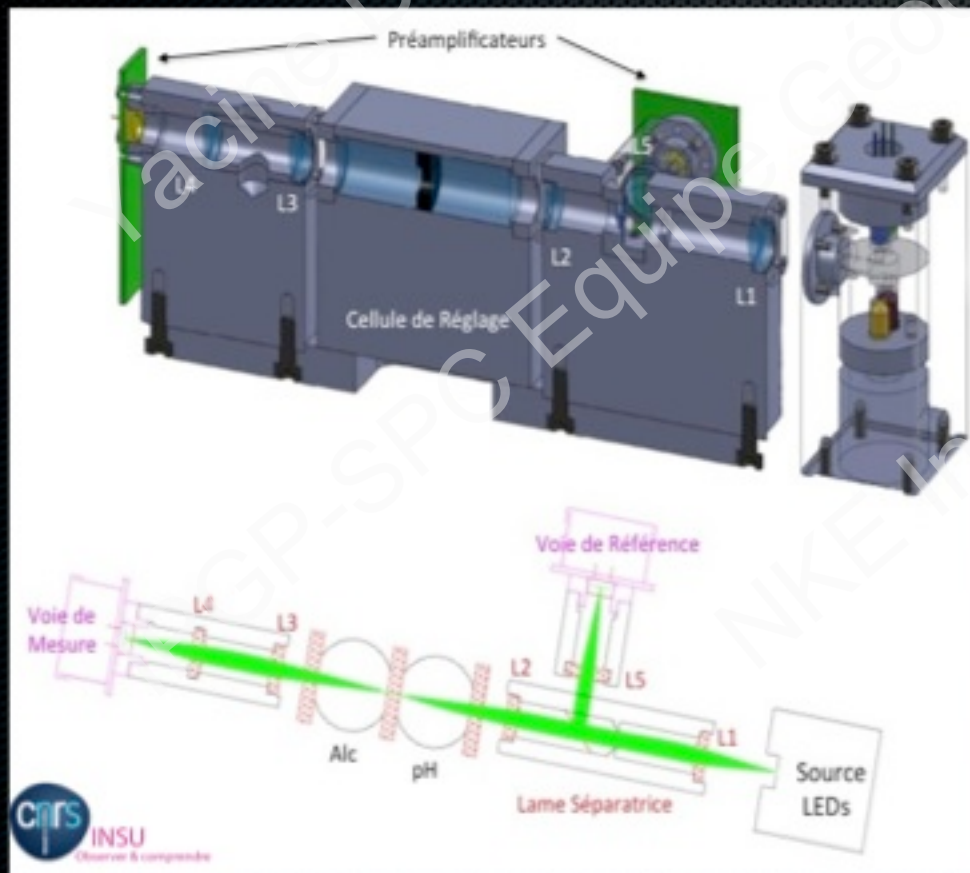
Prototype
Paillasse

Développement d'une méthode
la méthode à 2 longueurs
d'onde

Principes Théoriques

Validation Laboratoire

Spectrophotomètre à LEDs + Double cellule de mélange



Pompe Echantillon
Circuit d'eau + EV

Alimentation

Interface :
Carte Electronique et
Ordinateur

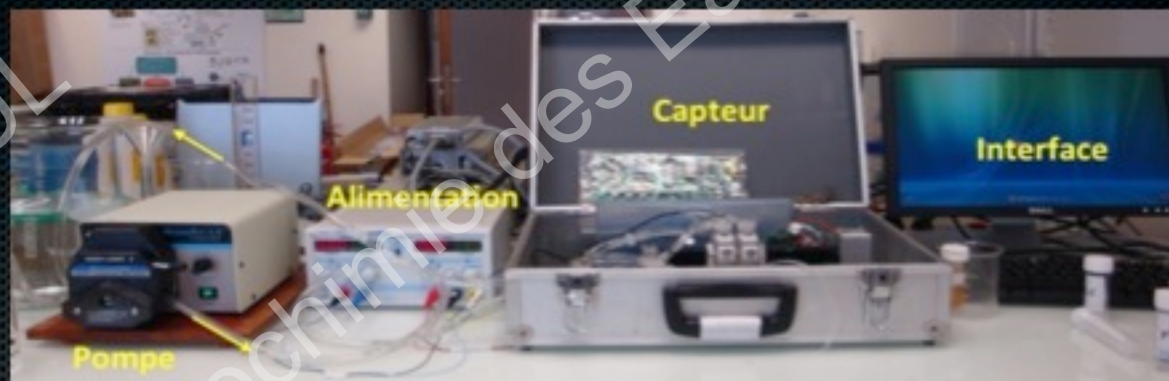
Tests Généraux de
Fonctionnement

Volumes μ pompes

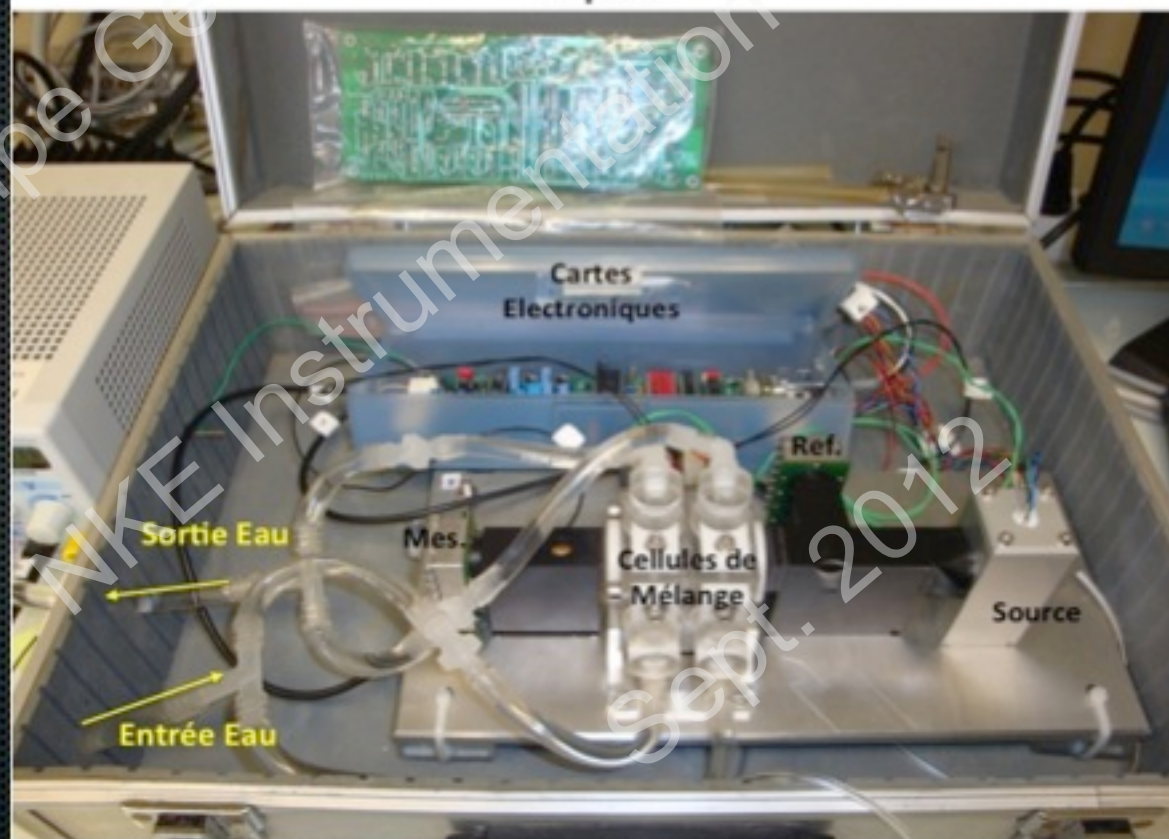
(pH) $54,15 \pm 0,08 \mu\text{L}$

(Alc) $53,89 \pm 0,07 \mu\text{L}$

(n=100)



Capteur



Propagation des Erreurs de Calculs
Choix technologiques

Système Carbonate dans
les eaux continentales

in – situ
haute fréquence

Couple pH - Alc

« Besoin Scientifique »

Méthodes de Mesure

Potentiométrie

Spectrophotométrie

pH

Alc

Système Automatisé

Adaptation des
méthodes

Lacune
Méthodologique

Développement d'une méthode
la méthode à 2 longueurs
d'onde

Principes Théoriques

Validation Laboratoire

Prototype
Paillasse

Prototype de
terrain
« APASCH »

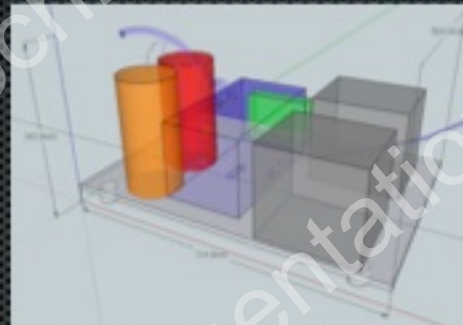
Evolution vers un capteur *in-situ* haute fréquence pour le TERRAIN

DATALOGGER

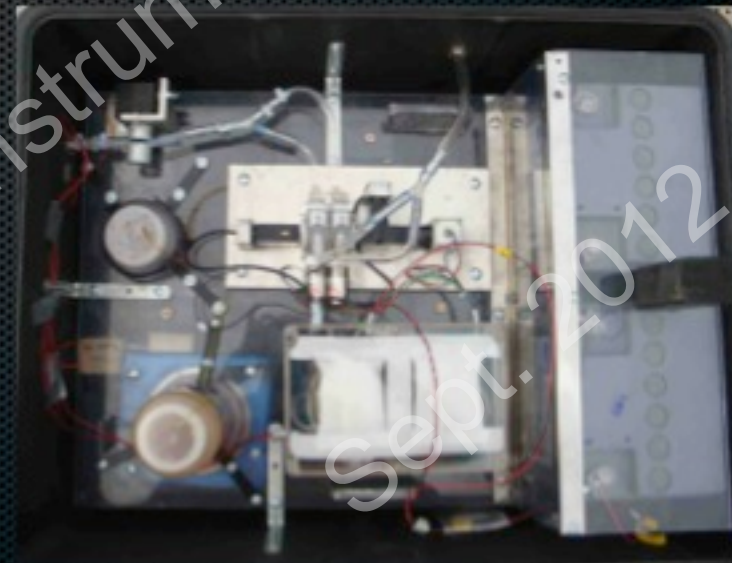
Automatisation des cycles
Enregistrement des données



Conditionnement
Solide et mobile



Autonomous pH and
Alkalinity Sensor by
Colorimetry for Freshwaters
APASCH



Propagation des Erreurs de Calculs
Choix technologiques

Système Carbonate dans
les eaux continentales

in – situ
haute fréquence

Couple pH - Alc

« Besoin Scientifique »

Méthodes de Mesure

Potentiométrie

Spectrophotométrie

pH

Alc

Système Automatisé

Adaptation des
méthodes

Lacune
Méthodologique

Prototype
Paillasse

Développement

Prototype
de terrain
« APASCH »

Chimie
Optique/Mécanique
Echantillonnage

Développement d'une méthode
la méthode à 2 longueurs
d'onde

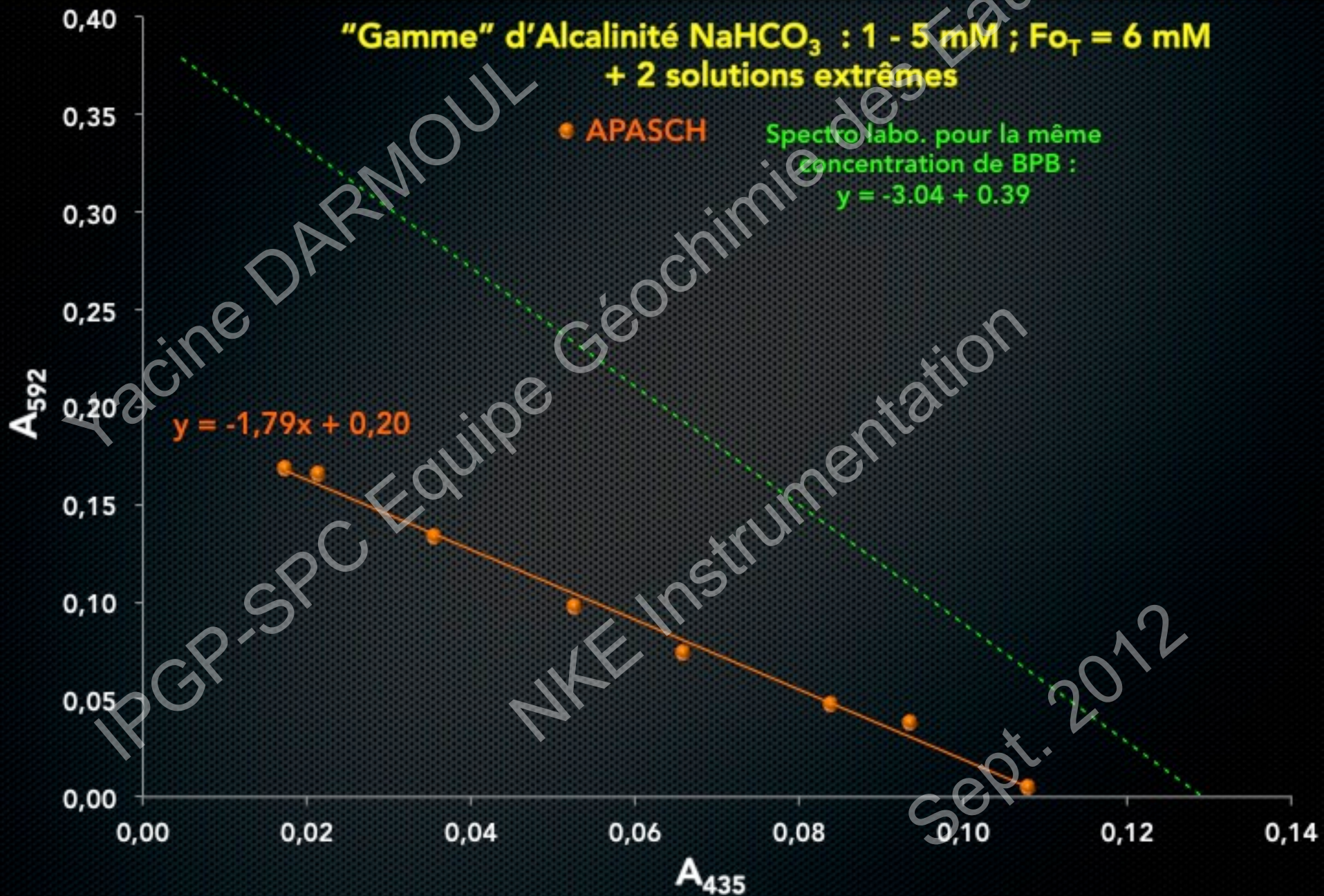
Principes Théoriques

Validation Laboratoire

Mécanique / Optique

Echantillonnage

Chimie



"Gamme" d'Alcalinité NaHCO_3 : 1 - 5 mM ; $\text{Fo}_T = 6$ mM
+ 2 solutions extrêmes

● APASCH

Spectro labo. pour la même
concentration de BPB :
 $y = -3.04 + 0.39$

A_{592}

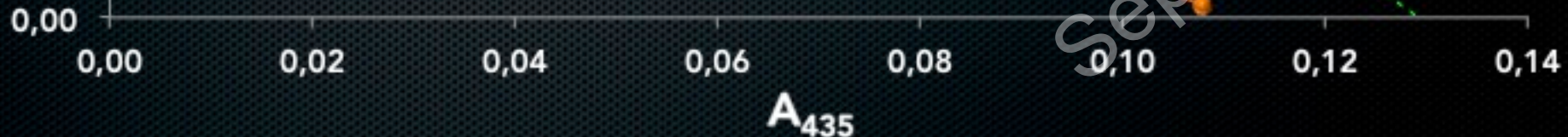
$y = -1,79x + 0,20$

Perte de signal
Baisse de la valeur de pente

(1) μ POMPES ?

(2) BANC OPTIQUE ?

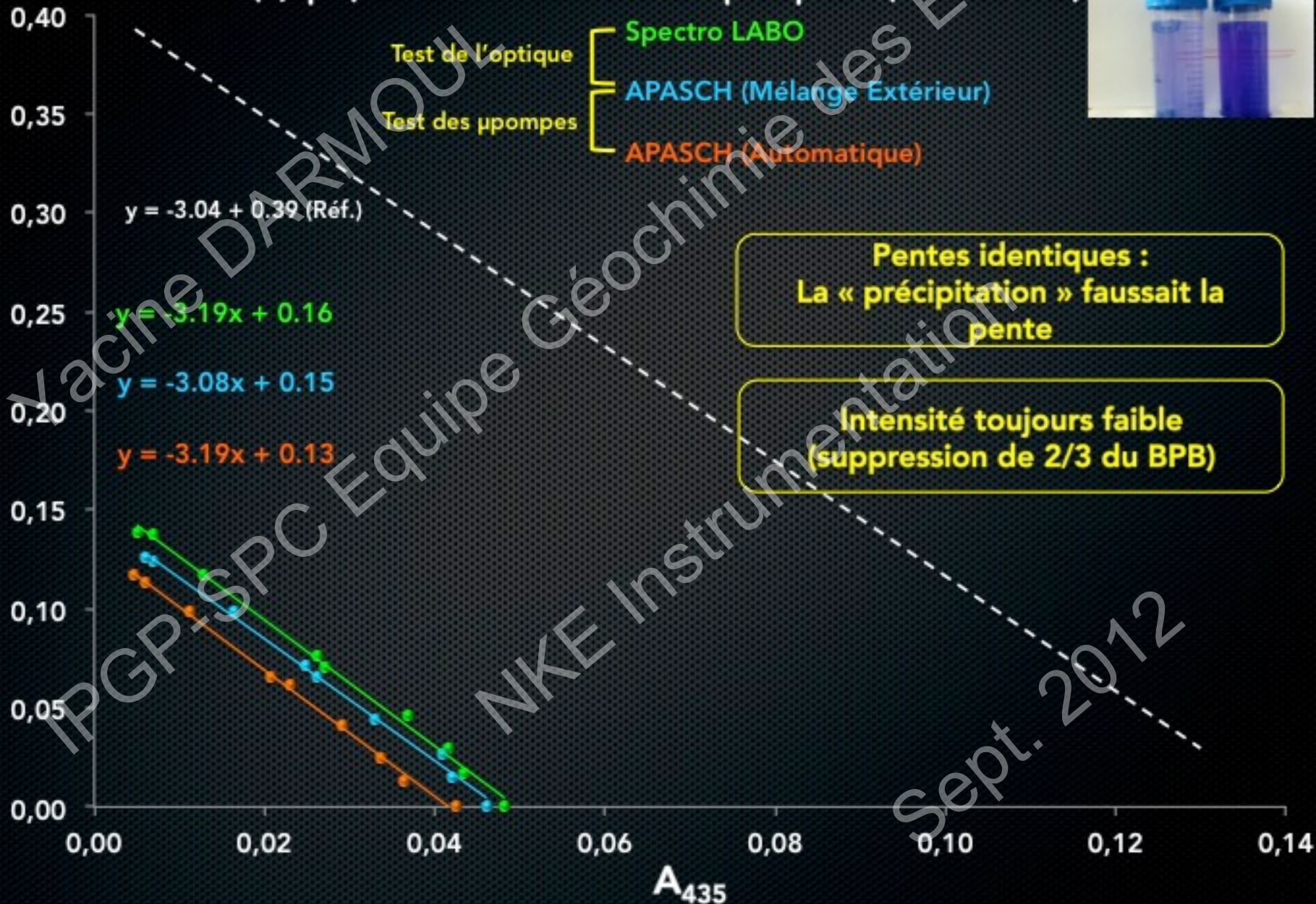
(3) CWA ?

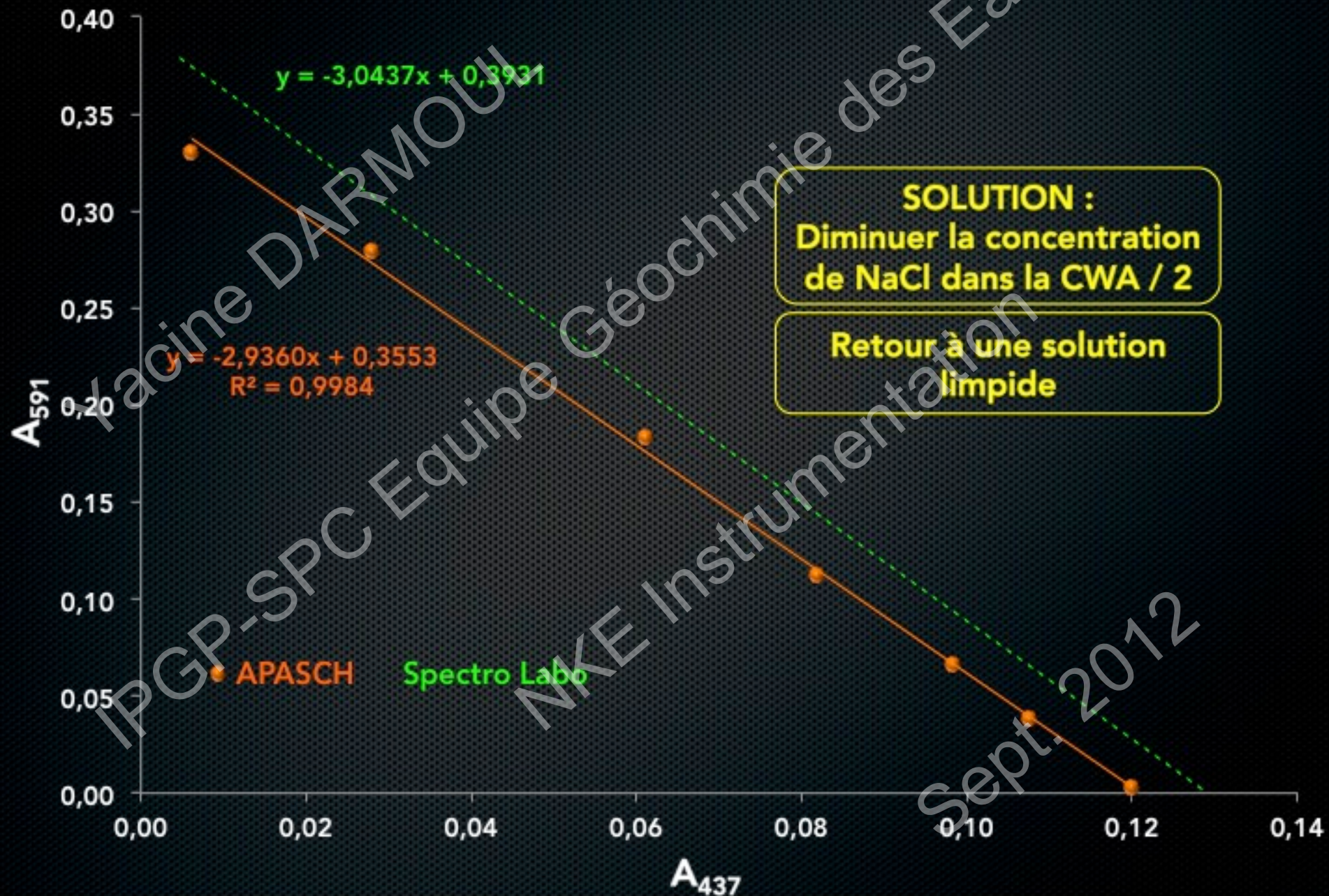


Filtration (0,2µm) de la CWA : élimine le « précipité » (NaCl et BPB)



A_{592}





Mécanique / Optique

Echantillonnage

Chimie

Précipitation dans la CWA
(NaCl et BPB)

Dépend de [NaCl] et [BPB]
et du fournisseur de BPB

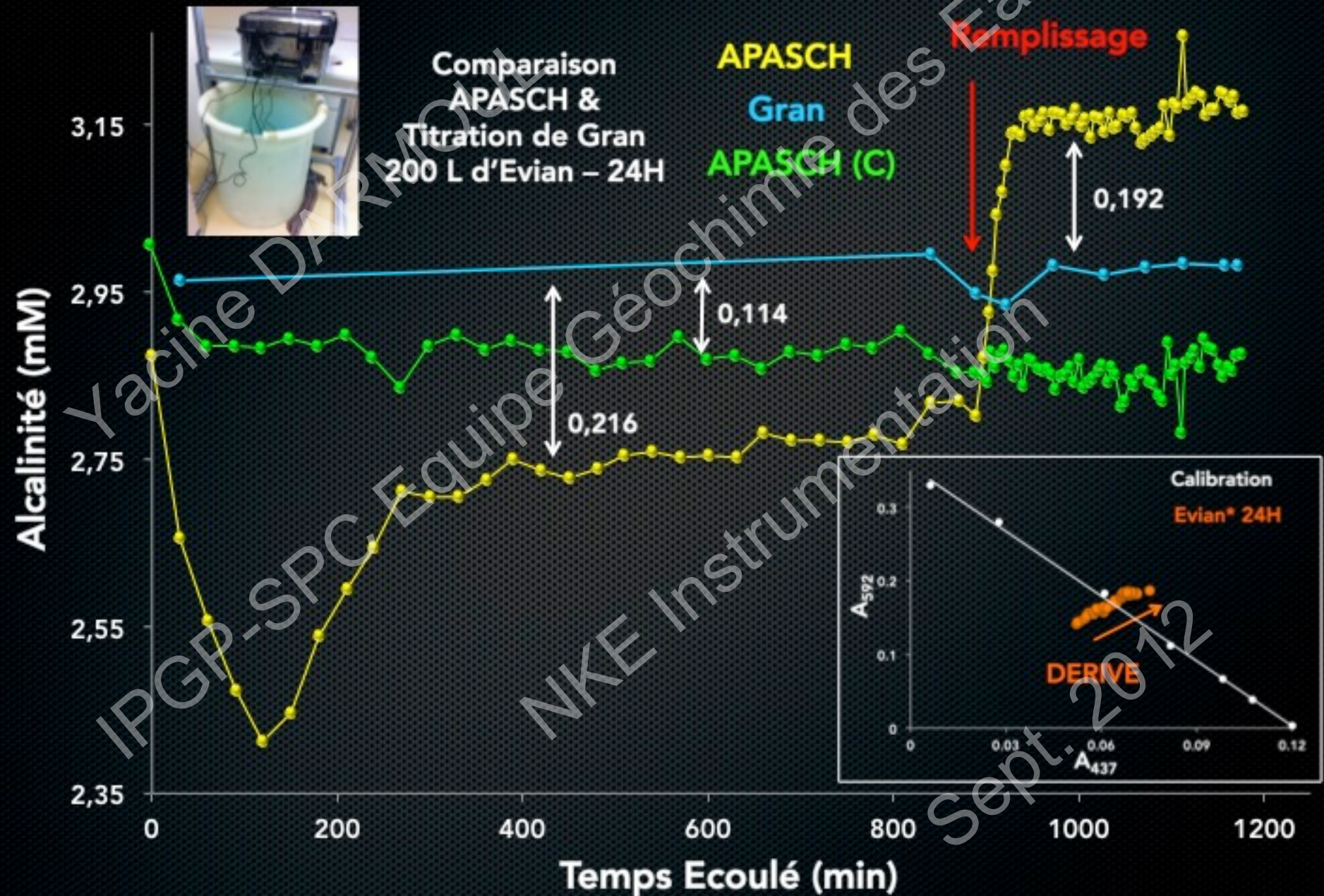
Diminuer [NaCl]

Tests en fonction des
fournisseurs BPB

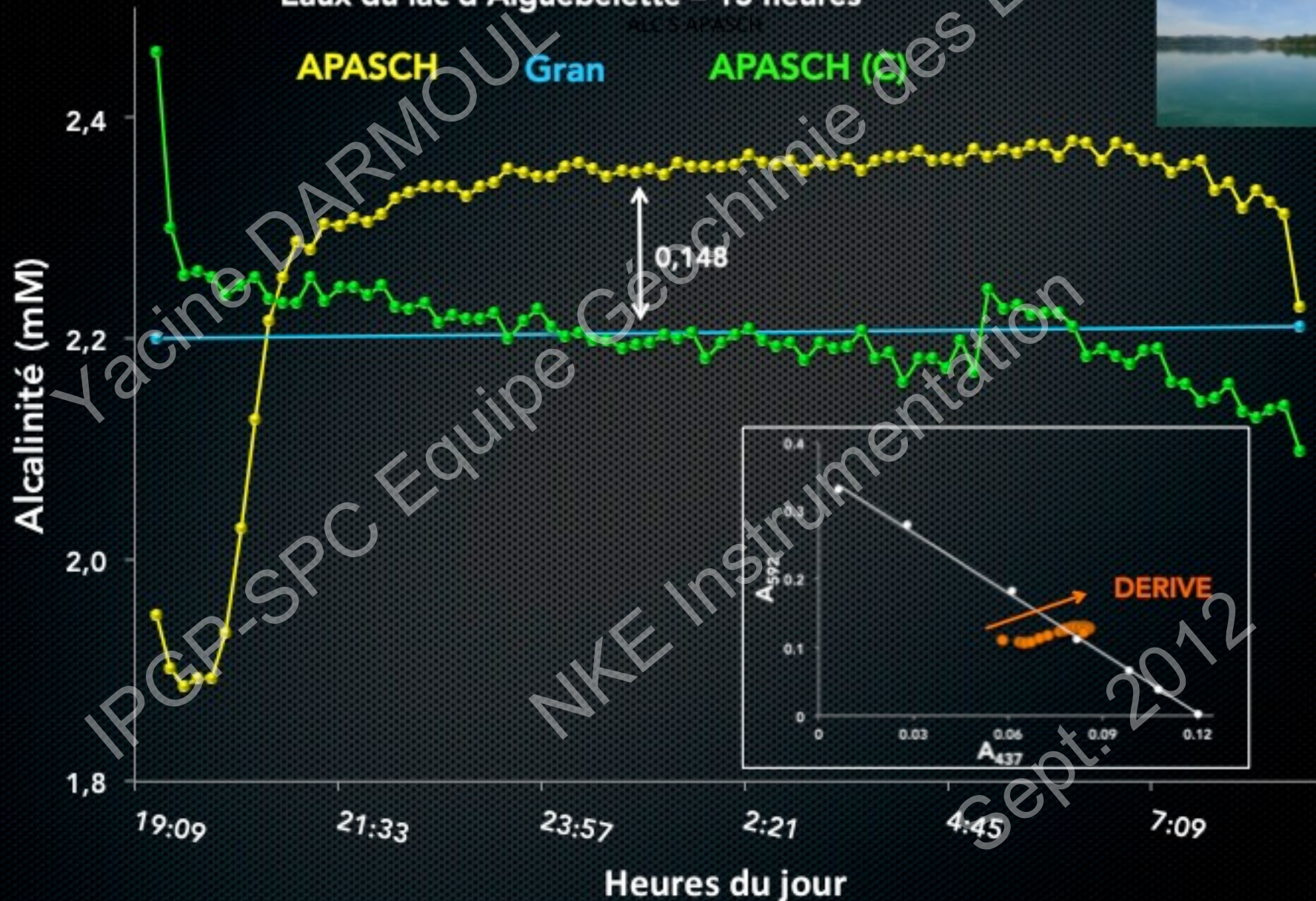
Chimie

Echantillonnage

Mécanique/Optique



Comparaison APASCH et Titration de Gran Eaux du lac d'Aiguebelette – 15 heures



Colorant BPB seul . Echantillon : Eau du Robinet (pH 7)
BPB totalement sous forme basique
Suivi pendant 60 heures

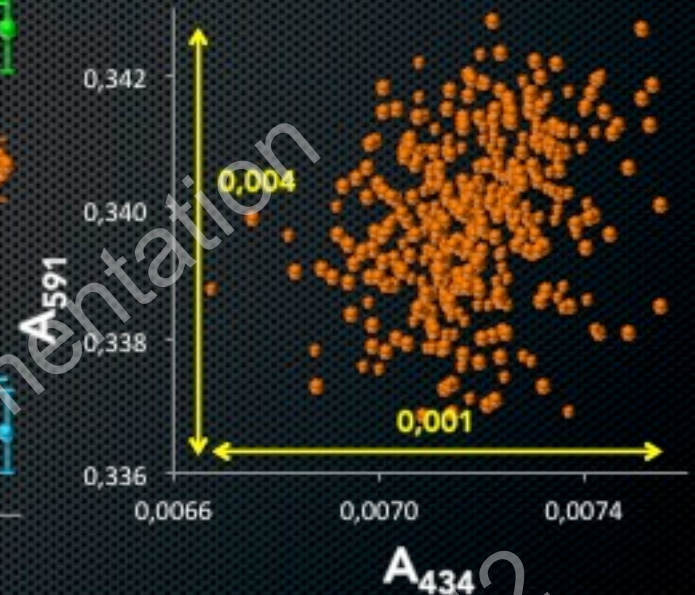
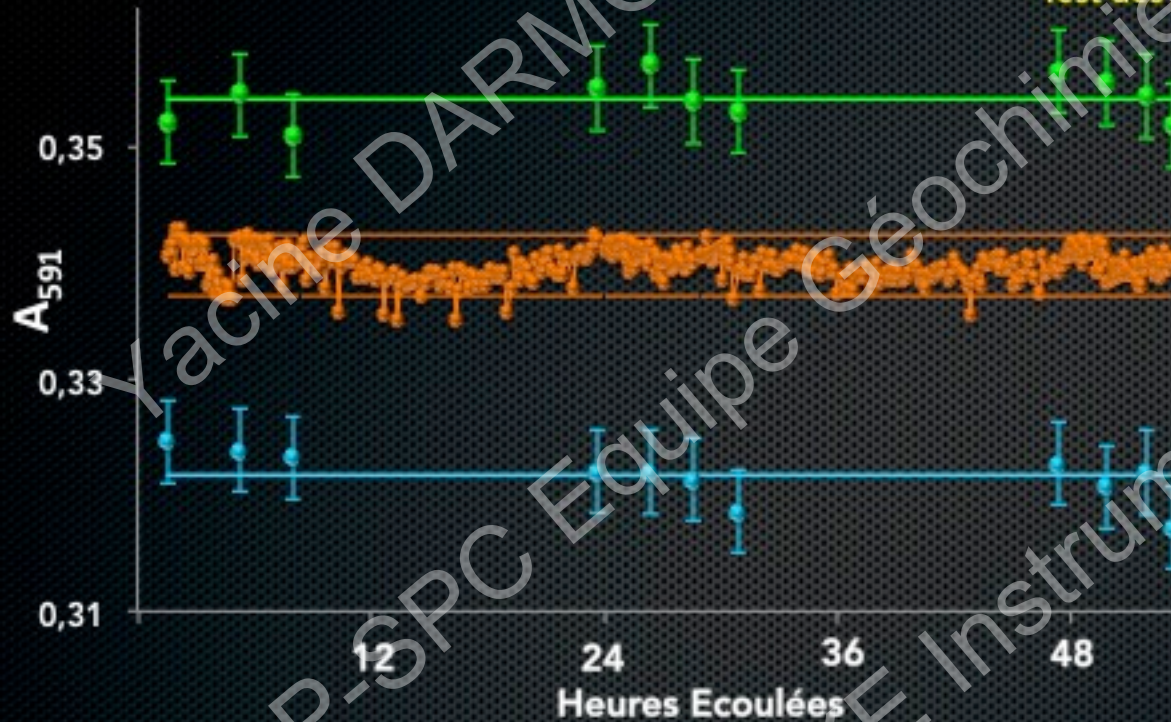
Test de l'optique

Spectro LABO

APASCH (Mélange Extérieur)

Test des pompes

APASCH (Automatique)



pompes et optique hors de cause

Aucune dérive

Expérience sans électrovanne
Bulles introduites responsables de la dérive

Chimie

Echantillonnage

Mécanique / Optique

Labo et Terrain
« long terme » :
Dérive du signal

ElectroVanne crée des
bulles qui s'accumulent
dans la cellule

Correction
mathématique efficace

Recherche d'autre type
d'EV

Chimie

Mécanique / Optique

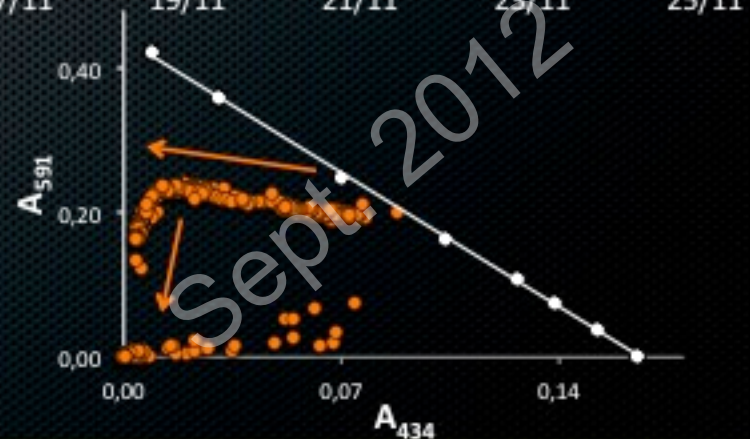
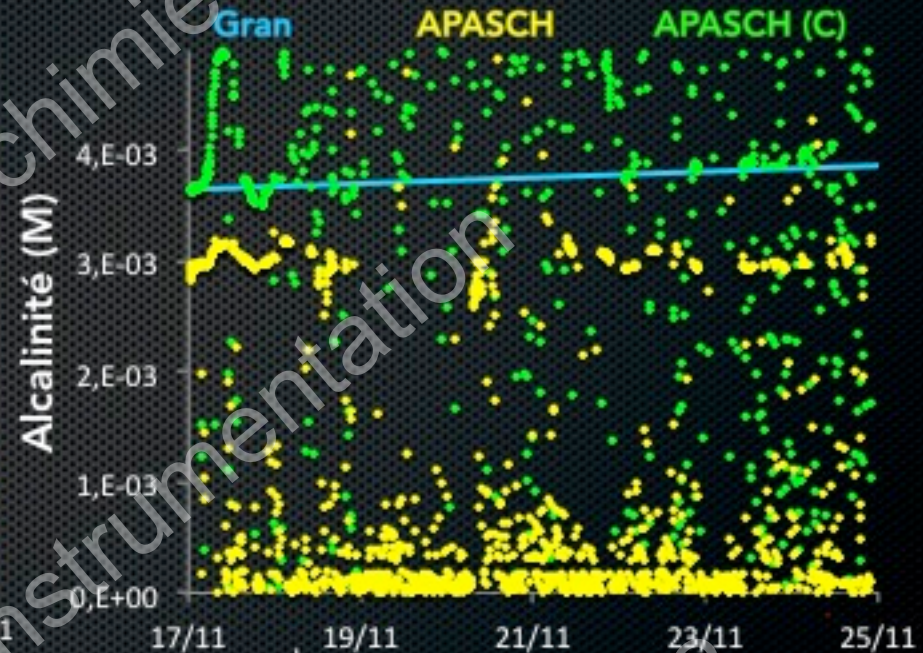
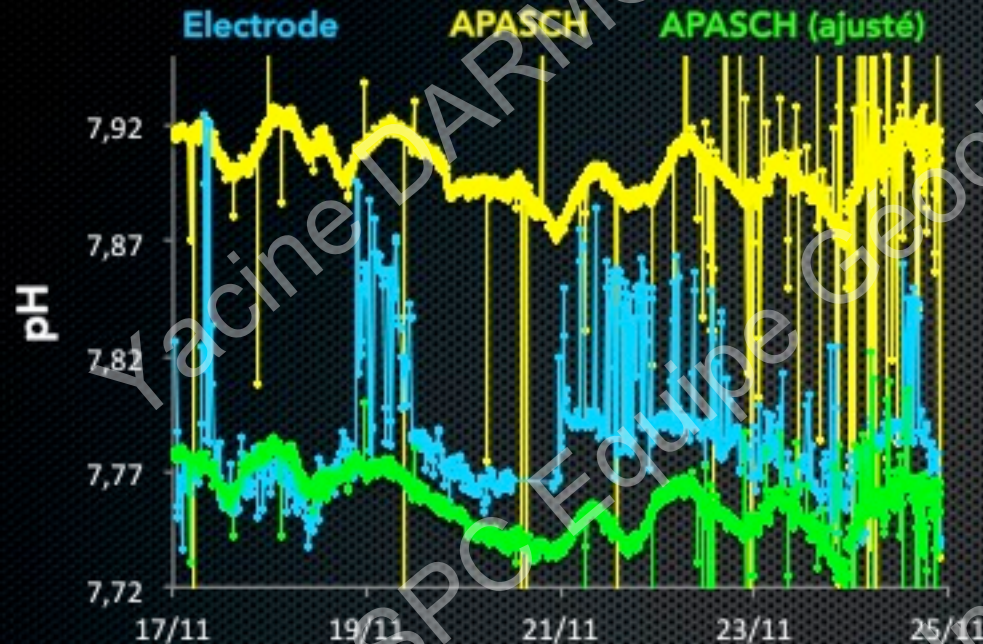
Echantillonnage

APASCH OPERATIONNEL MECANIQUEMENT :

1 semaine de mesures (pH et Alc)

Fréquence : 1 mesure . 6 min⁻¹

L'alcalinité n'a fonctionné que 3H ...



Chimie

Mécanique / Optique

Echantillonnage

Qualité de l'échantillon:
Les eaux turbides de la Seine

Alc fortement impactée

Nécessité de filtration
Adaptation du système
de pompage

- Méthode de mesure spectrophotométrique de l'alcalinité adaptée à l'automatisation *in-situ* haute fréquence :
 Calibration unique au laboratoire
 Peu sensible au volume injecté
 Correction de la mesure possible *Darmoul et al., in review ES&T*
- pH : Au même niveau que la littérature et les capteurs commercialisés
- Association des deux paramètres dans un seul et même système
 Documenter le système carbonate dans les eaux continentales

	Précision	Gamme de mesure	Temps de réponse	Nbre de mesures
pH	$\pm 0,002$	7 - 9	3 min	5000
Alc	$\pm 3 \mu\text{M}$	∞	2 min	(avec 1L)
Température	0,01 °C	-2 / 32 °C	10 sec	∞

TECHNOLOGIE

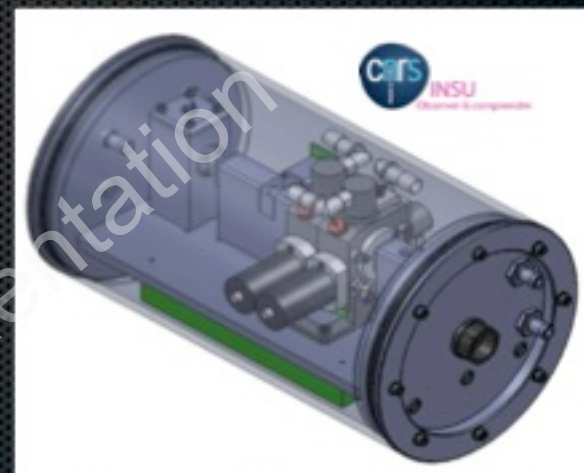
Efforts sur la filtration de l'échantillon (crépine + pompe péristaltique)

Miniaturisation (prototype pré-industriel en plan)

FIABILISATION

Acquisition de longues séries temporelles

Besoins scientifiques pourront être documentés



REFLEXION SUR LA FLEXIBILITE ET LA POLYVALENCE DU CAPTEUR

IPGP travaille sur des eaux continentales plus acides (pH 6 - 7) (Programme CO₂)

Pour vraiment couvrir la gamme de pH 6 – 9 : un système à 2 colorants ?

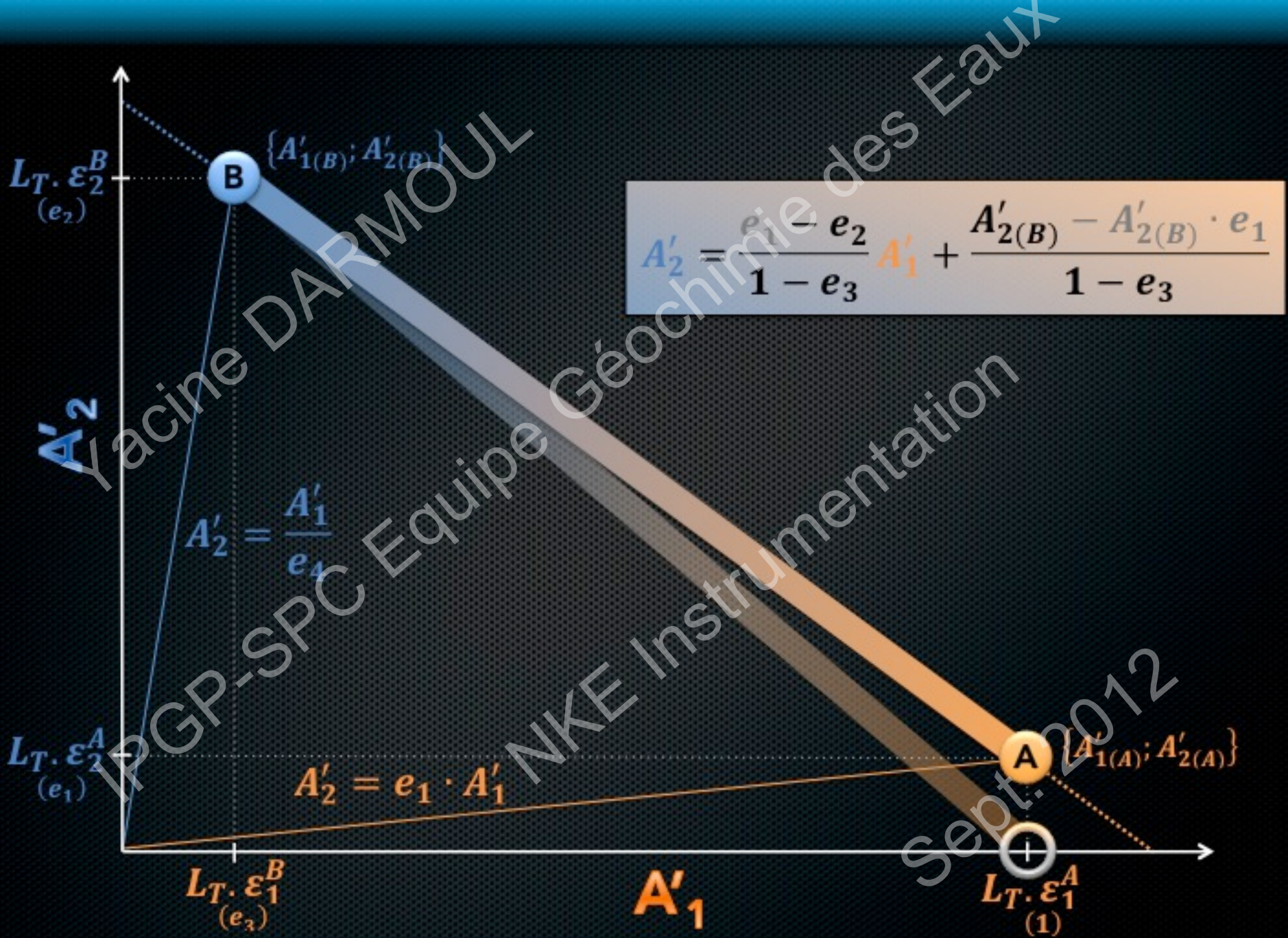
Programme CO₂

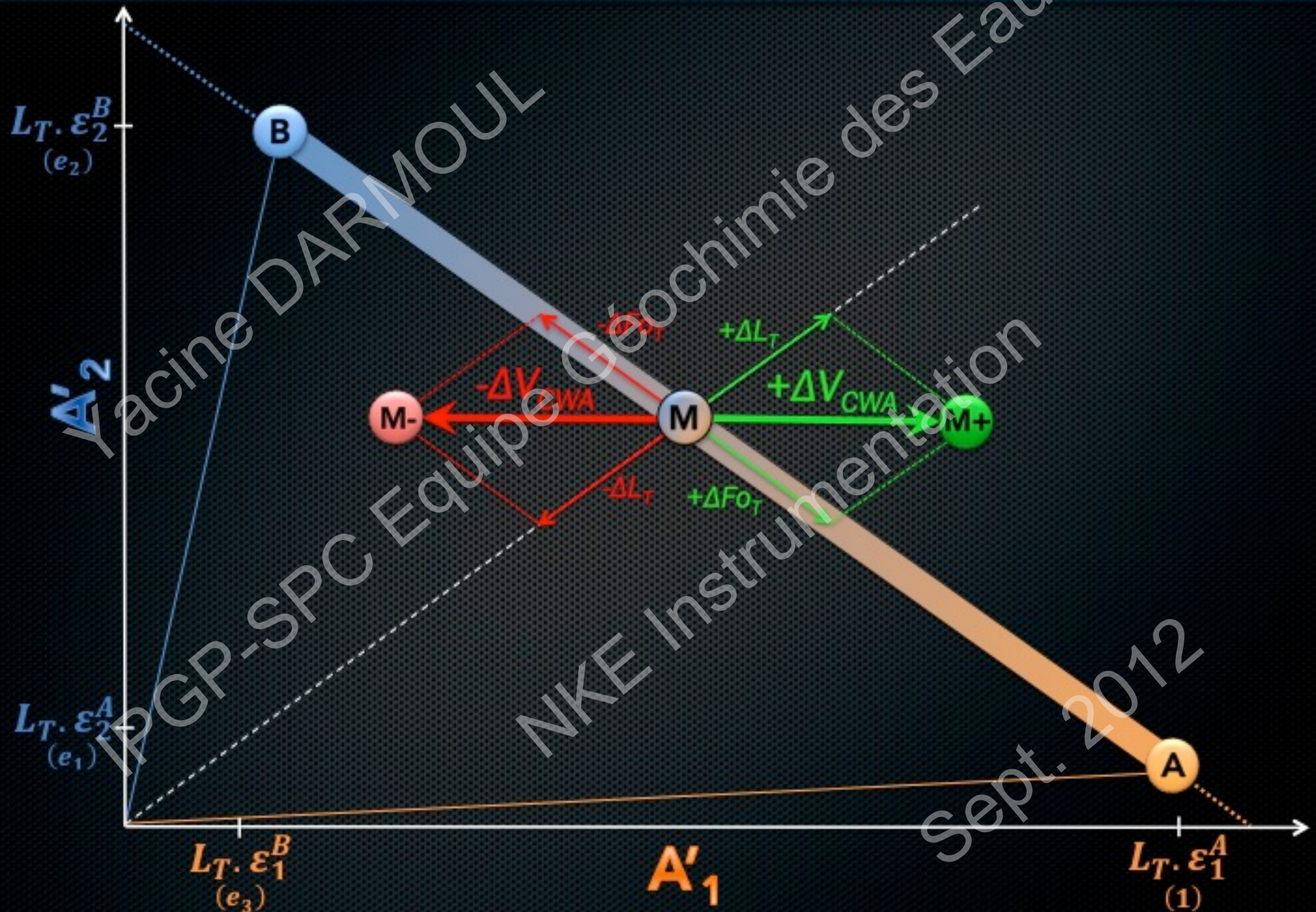
Pr. Gil Richard

Les membres du LGE

... ma famille

Merci de votre attention





Hypothèse 2

(on doit considerer le volume injecte fiable)

BM different de BC

Utilise le rapport FoT/LT + FoT pour corriger

$$LT = (A_2(b) - A_1(B))e_1$$

$$\Phi_{CWA}^{(S)} = Fo_T \cdot \frac{1 - S \cdot e_4}{A'_2 - A'_1 \cdot S}$$

