

Test des capteurs « carbone » et Auto-analyseur de sels nutritifs

Maxime Navon, Orianne Jolly, Franck Jacqueline, Pascal Claquin

L'axe innovation de la phase 1 du projet PHRESQUES est en parti investi par le Centre de Recherche en Environnement Côtier (C.R.E.C.) de la station marine de Luc-sur-mer et le laboratoire BOREA de l'Université de Normandie à Caen. L'objectif est de tester et de mettre en place un auto-analyseur de sels nutritifs, le WIZ (Water In situ analyZer) fabriqué par Systea (Italie) ainsi qu'un capteur de $p\text{CO}_2$. Ce rapport se compose de deux chapitres, présentant dans un premier temps les résultats des différents tests réalisés sur l'auto-analyseur de sels nutritifs de chez Systea (Italie), le WIZ (Water In situ analyZer). Le deuxième chapitre est dédié au capteur de $p\text{CO}_2$.

Table des matières

L'auto-analyseur de sels nutritifs : le WIZ	- 1 -
1. Présentation du capteur.....	- 1 -
1.1. Principe général.....	- 1 -
1.2. Composition du capteur	- 1 -
1.2.1. Utilisation en laboratoire	- 3 -
1.2.2. Utilisation <i>in situ</i>	- 3 -
1.3. Réactifs	- 3 -
1.4. Logiciel.....	- 5 -
2. Mise en œuvre du WIZ	- 8 -
2.1. Formation	- 8 -
2.2. Préalable avant le lancement d'une analyse.....	- 8 -
2.2.1. Solutions standards	- 8 -
2.2.2. Réactifs	- 8 -
2.2.3. Calibration	- 8 -
2.3. Tests en laboratoire.....	- 9 -
2.3.1. Répétabilité	- 10 -
2.3.2. Gammes de concentration	- 12 -
3. Mise en place <i>in situ</i>	- 15 -
3.1. Structure de mouillage	- 16 -
3.2. Data Logger.....	- 16 -
3.3. Installation sur la bouée	- 20 -
4. Recommandations.....	- 20 -
Le capteur de pCO ₂ de Turner Design : C-sense	- 22 -
Annexe A	- 1 -
Annexe B.....	- 1 -

L'auto-analyseur de sels nutritifs : le WIZ

Après une présentation du matériel, une première partie s'attèle à la mise en œuvre du capteur en laboratoire pour dans une seconde partie traiter de la mise en place *in situ*. Une dernière partie clôture ce chapitre par des recommandations quant à l'utilisation de cet appareil.

1. Présentation du capteur

Le WIZ est un auto-analyseur de sels nutritifs permettant, dans la configuration des capteurs dont nous avons fait l'acquisition, de mesurer quatre sels : nitrite (NO_2), nitrate (NO_3), phosphate (PO_4^{2-}) et ammoniac (NH_3). La mesure de ces sels se réalise à partir de différents réactifs, par colorimétrie pour trois d'entre eux (NO_2 , NO_3 et PO_4) et par fluorimétrie pour l'ammoniac (NH_3).

1.1.Principe général

En tant qu'auto-analyseur, l'appareil réalise lui-même l'échantillonnage (quantité prédéfini par les paramètres d'usine) et réalise ensuite le mélange échantillon – réactif dans une chambre à l'intérieur de l'appareil. Le WIZ dispose de 6 chaînes de réaction pour l'analyse des 4 sels. Selon une température et un temps de réaction prédéfinis (réglages d'usine), une mesure de densité optique est faite sur l'échantillon avant et après mélange avec le réactif. Par la différence de densité optique, une concentration en $\mu\text{g} / \text{L}$ est donnée pour chaque sel. La mesure d'un ou des quatre sels peut être réalisée au cours d'une même analyse selon les réglages définis par l'utilisateur. Le temps d'analyse est par conséquent fonction du nombre de sels mesurés. A titre d'exemple, l'analyse des quatre sels dure un peu moins de 40 minutes.

Les résultats des analyses sont stockés à l'intérieur de l'appareil et l'espace disponible permet la sauvegarde de 400 résultats, autrement dit, pour une analyse des quatre sels dans le même cycle, 100 cycles sont enregistrables. Les mesures suivantes écraseront les données les plus anciennes. Il est donc nécessaire de réaliser une sauvegarde externe régulièrement, voire de vider la mémoire avant une nouvelle série de cycle d'analyse.

Pour son fonctionnement, le WIZ a besoin de 12 volt en courant continu et consomme 3 Watt en veille et 8 Watt en analyses pour un maximum de 1,5 A.

1.2.Composition du capteur

Le WIZ se compose de plusieurs éléments qui diffèrent en fonction d'une utilisation en laboratoire ou d'une utilisation en mode *in situ* (Figure 1). Quelque soit la configuration utilisée, le WIZ nécessite 3 entrées de fluide (l'échantillon, l'eau milliQ et les réactifs) et 2 sorties (les déchets non toxiques et les déchets toxiques). Une vue schématique des différentes pompes mise en jeu est présentée en Annexe A, Figure 15.

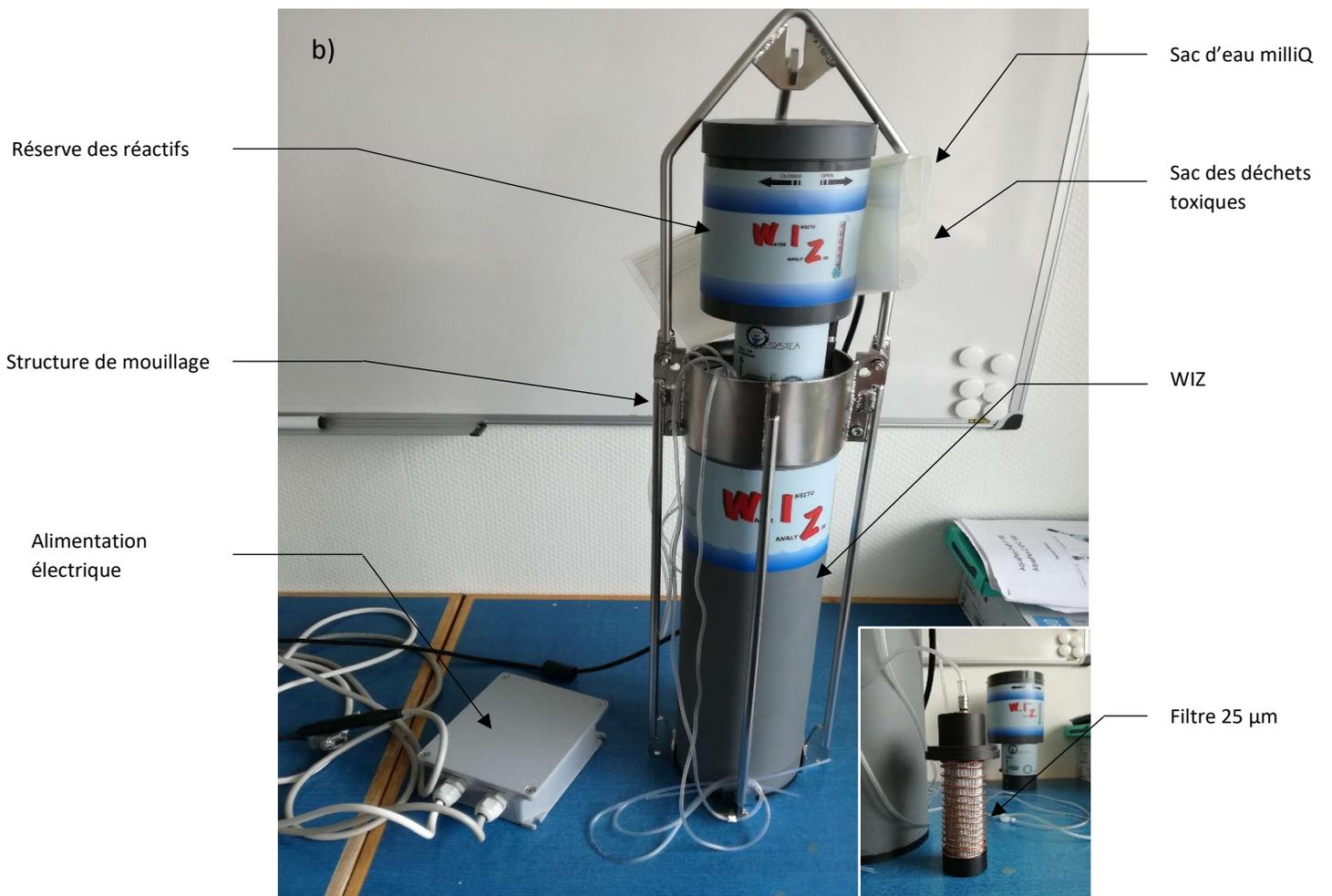
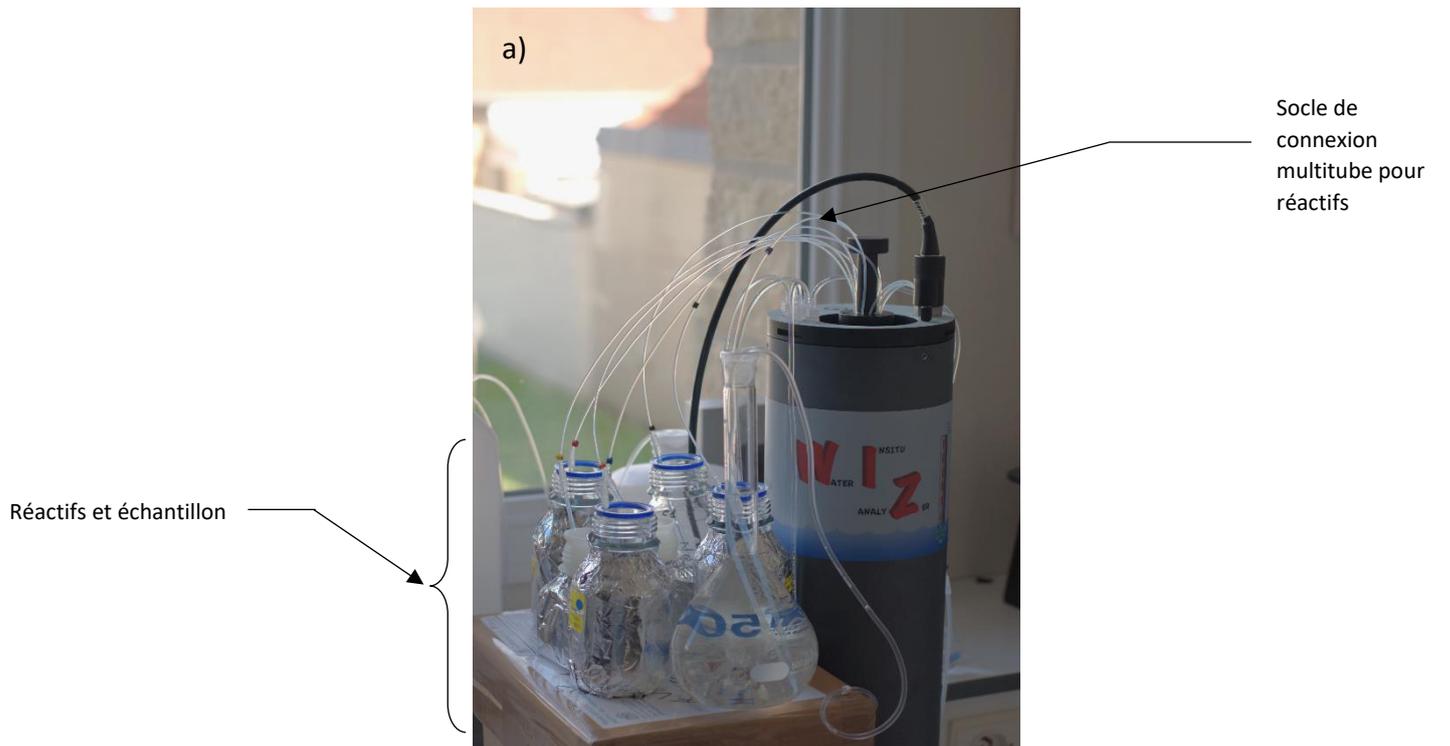


Figure 1 : WIZ selon les deux configuration : utilisation en laboratoire (a) et utilisation in situ (b).

1.2.1. Utilisation en laboratoire

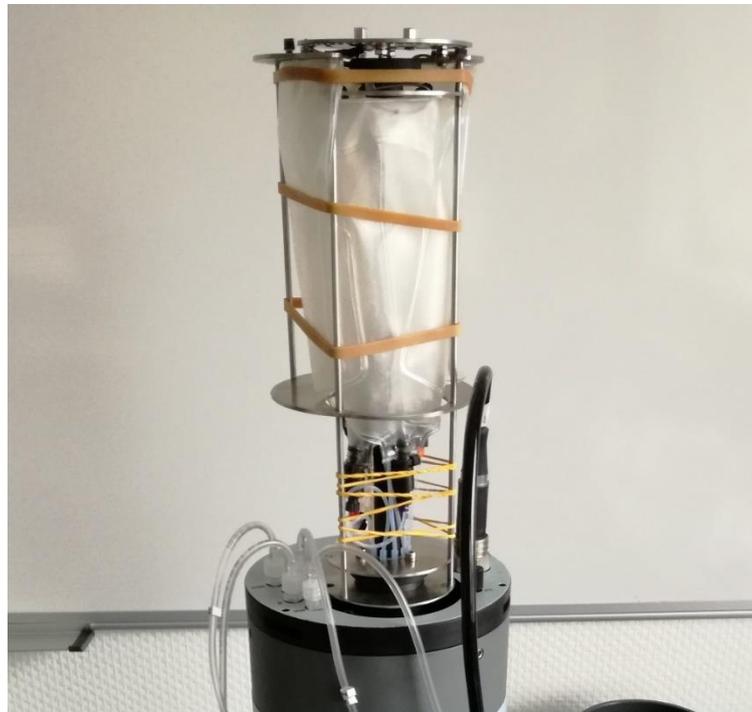
Dans le cas d'une utilisation en laboratoire, le WIZ, relié à l'alimentation électrique 12 V (Figure 1b), est utilisé avec un socle de connexion multitubes pour les réactifs (Figure 1a) reliant chaque réactif au WIZ par un tuyau séparé. Les réactifs sont ainsi utilisables dans des récipients quelconques. Les autres connexions se font avec les tuyaux fournis également par le fabricant, un dans un récipient d'eau milliQ, un dans l'échantillon et les 2 autres pour les déchets toxiques et non toxiques dans des bidons de déchets prévus à cet effet.

Dans cette configuration, le WIZ est utilisable sur paillasse sans infrastructure particulière.

1.2.2. Utilisation *in situ*

Pour l'utilisation *in situ* (Figure 1b), d'autres éléments sont nécessaires. Tout d'abord, l'ensemble des réactifs sont stockés dans des sacs individuels (Figure 2) et regroupés dans un container disposé au-dessus du WIZ (Figure 1b). Il y a ensuite deux poches de 5L réservées pour l'eau MilliQ et les déchets toxiques évitant ainsi un rejet en milieu naturel (Figure 1b).

Par défaut, le WIZ est fourni avec un filtre à 25 μm (Figure 1b), qui se connecte au tuyau d'échantillonnage. Ce filtre est équipé d'un fil de cuivre en spirale autour du filtre en guise d'anti-fouling.



1.3. Réactifs

Au travers des 6 chaînes de réaction, un total de 7 réactifs sont utilisés pour l'analyse des 4 sels.

Figure 2 : Vue de l'intérieur du container à réactifs. On distingue dans la partie haute les différents sacs pour les réactifs, et en partie basse, les tuyaux raccordant les sacs au WIZ.

La mesure du phosphate (PO_4) nécessite 2 chaînes (C1 et C2) de réactions et 2 réactifs différents. L'analyse des nitrites (NO_2) et nitrates (NO_3) s'effectue par 3 chaînes de réactions différentes (C3, C4, C5) et grâce à 4 réactifs dont 2 qui sont en mélange à proportion égale pour la chaîne C3. Quant à l'ammoniac, sa mesure se fait au niveau de la chaîne C6, nécessitant un seul réactif. Le Tableau 1 récapitule les réactifs utilisés pour chaque sel selon les différentes chaînes de réaction. Le détail de la composition ainsi que la quantité des produits nécessaires à la fabrication des réactifs est également précisé dans le Tableau 1. Selon leur composition, les réactifs vont avoir des modes et des temps de conservations différents. Ainsi, certains réactifs vont devoir être conservés au réfrigérateur alors que d'autres pourront être stockés à température ambiante, et / ou encore à l'obscurité (Tableau 1). De plus, le temps de conservation diffère d'un réactif à l'autre. Certains réactifs ont une durée de vie n'excédant pas un mois même dans les bonnes conditions de conservations (réactifs NO_2 et NO_3), alors que d'autres auront une durée de vie de 4 mois (Tableau 1). Le temps de conservation des réactifs est donc un facteur important pour la mise en place des suivis *in situ* et des cycles de maintenance.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des différents réactifs utilisés ainsi que les chaînes de réaction pour chaque sel analysé. Le détail de composition des réactifs est également donné avec leur mode et temps de conservation.

CHAINE	REACTIF	PRODUITS	POIDS ou VOUME	CONSERVATION / STABILITE
C1	PO_4 color Acid reagent	Antimoine PO_4 Tartrate	0.048g	T°C ambiante 4 mois
		Sodium molybdate dihydrate	2.22g	
		Acide sulfurique	10mL	
C2	R2 PO_4	Acide Ascorbic	10g	Frigo / obscurité 2 mois
C3	SAA de NO_2 et SAA de NO_3 (50/50)	SAA de NO_2 1g de sulfanilamide 7.2ml d'acide sulfurique		Frigo / obscurité 4 mois
		SAA de NO_3 2g de sulfanilamide 10ml Acide chlorhydrique		Frigo / obscurité 1 mois
C4	NED de NO_2 et NO_3	N-(1-Naphtyl)ethylenediamine 2HCl	0.2g	Frigo / obscurité 1 mois
C5	NO_3/NO_2 : VCl_3	Acide chlorydrique	8.4mL	Frigo / obscurité 2 mois
		VCl_3	0.8g	
		Na_2SO_3	10mg	
C6	NH_3 : OPA	1) Sodium tetraborate	5g	T°C ambiante / obscurité 4 mois
		2) Sodium sulfite	0.4g	
		3) OPA	1g dans 25mL Ethanol	
		TOTAL :	200 mL de 1 + 7.5mL de 2 + 25mL de 3	

1.4. Logiciel

L'utilisation du WIZ ainsi que son paramétrage se fait via un logiciel fourni avec l'appareil, le WIZ PANEL. Le logiciel se compose de 2 fenêtres :

- Une fenêtre principale (**Main**) permettant la connexion du WIZ au logiciel (Figure 3a). On retrouve également dans cette fenêtre les sections permettant d'activer les sels à analyser, la concentration maximale avant dilution (faite automatiquement par l'appareil) et les sections relatives à la calibration de l'appareil (cette partie est détaillée en section 2.2.3. Calibration).
- Une fenêtre « **Operation** » (Figure 3b) permet de réaliser toutes les opérations relatives aux commandes directes de l'appareil qui se compose de 5 sous-fenêtres :
 - **Direct commande** (Figure 3b) : opération relatives aux lancement d'une analyse, nettoyage du WIZ, remplissage des tuyaux avant analyse, contrôle des LED de colorimétrie, lancement des analyses en mode automatique suivant une fréquence désirée, etc.
 - **Graph** (Figure 4a) : permet de suivre en temps réel les étapes de l'analyse de l'échantillon et de voir la densité optique mesurée.
 - **Results** (Figure 4b) : pour le téléchargement des résultats ou la consultation de la dernière analyse réalisée.
 - **Editor** et **Disk and files** (Annexe B, Figure 16a et b) sont 2 fenêtres réservées au fabricant permettant, pour la première, de programmer la séquence d'analyse étapes par étapes. Disk and files, permet de charger directement un cycle de séquence depuis un fichier et également de mettre à jour le firmware ou de le restaurer.

Le logiciel WIZ PANEL est indispensable pour démarrer le WIZ et lui lancer les analyses manuellement. Cependant, en cas d'une utilisation en mode automatique (« Monitoring ») avec un cycle de mesure selon une fréquence prédéfinie (Figure 4b), le WIZ peut être débranché de l'ordinateur et le logiciel fermé. Le WIZ continuera ses cycles d'analyse automatiquement. Il sera cependant nécessaire de le reconnecter pour stopper le mode automatique et évidemment pour télécharger les résultats.

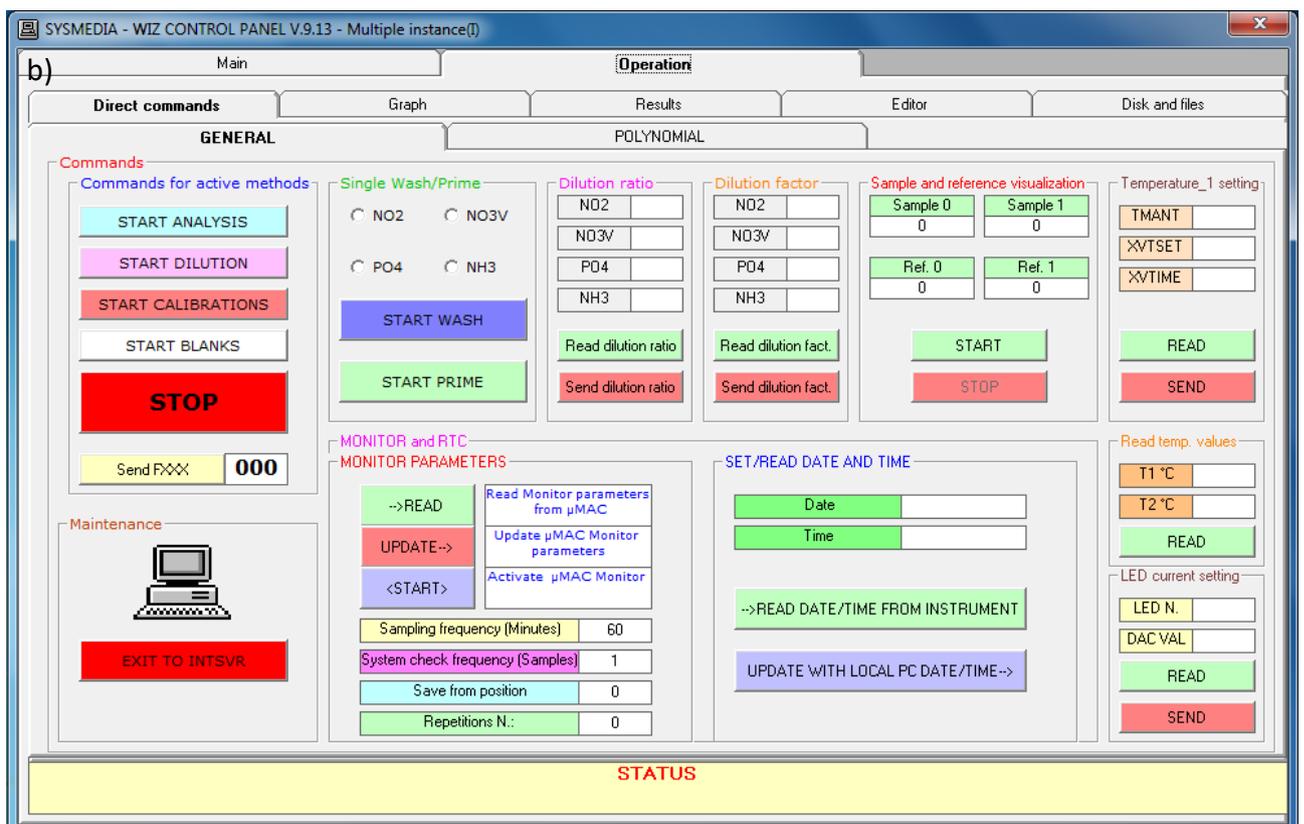
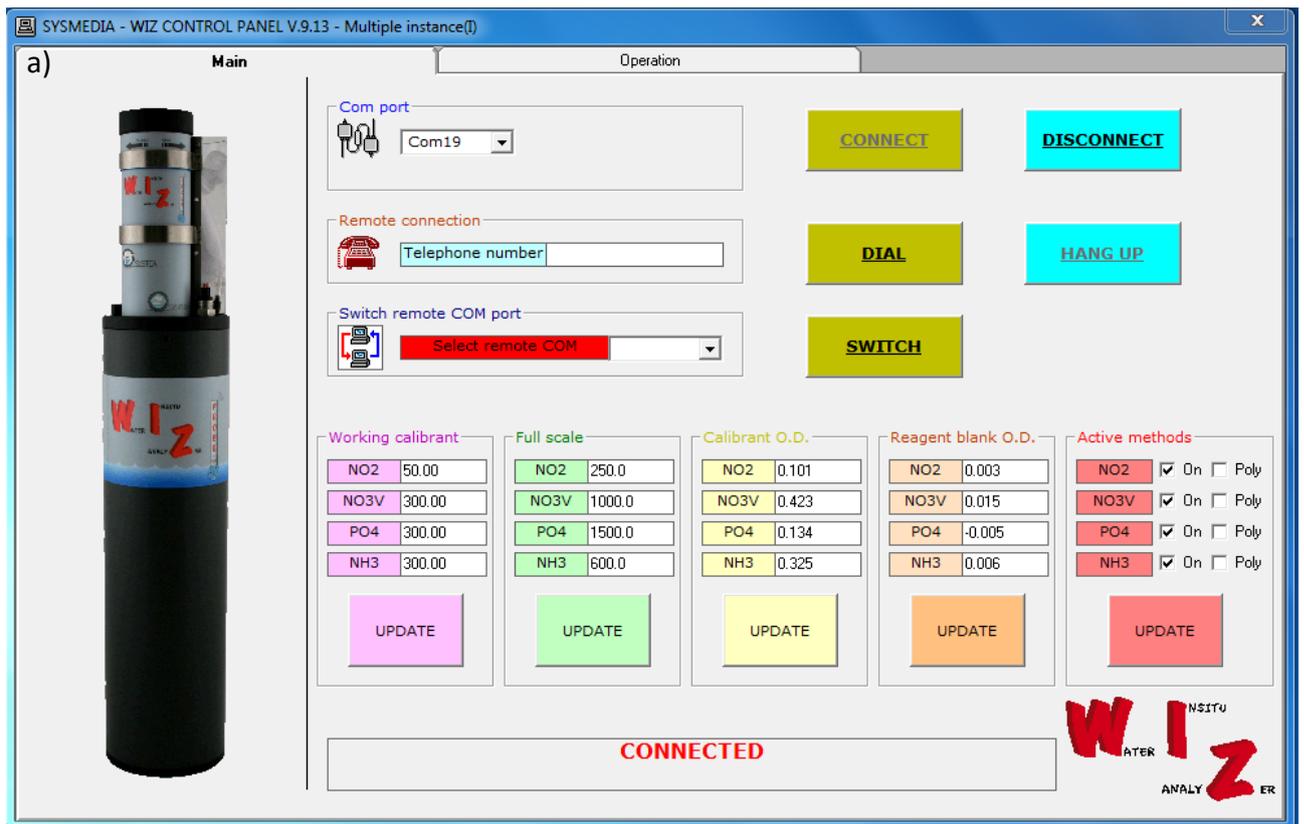


Figure 3 : Impression d'écran du logiciel du WIZ, avec une vue de la fenêtre principale (a) et de la fenêtre de commande principale (b) permettant notamment de lancer les analyses.

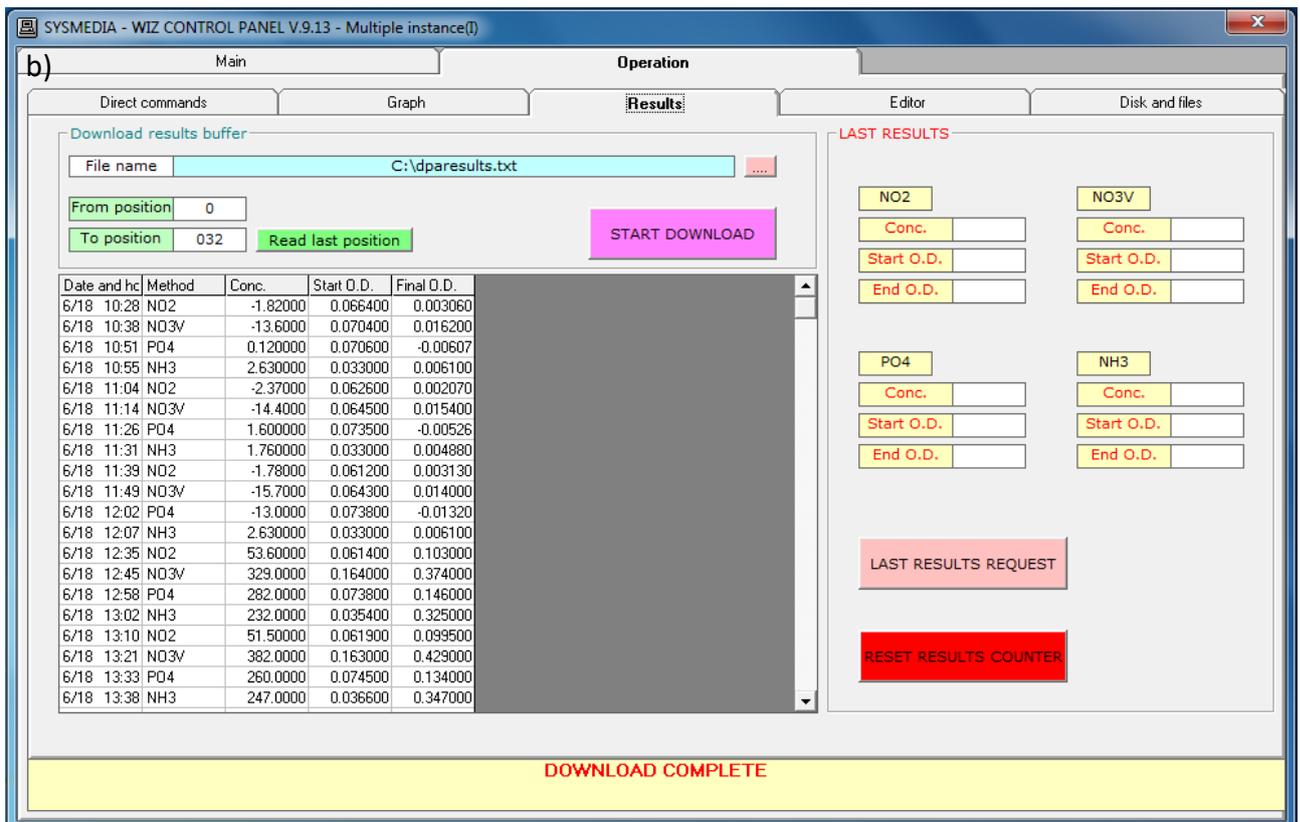
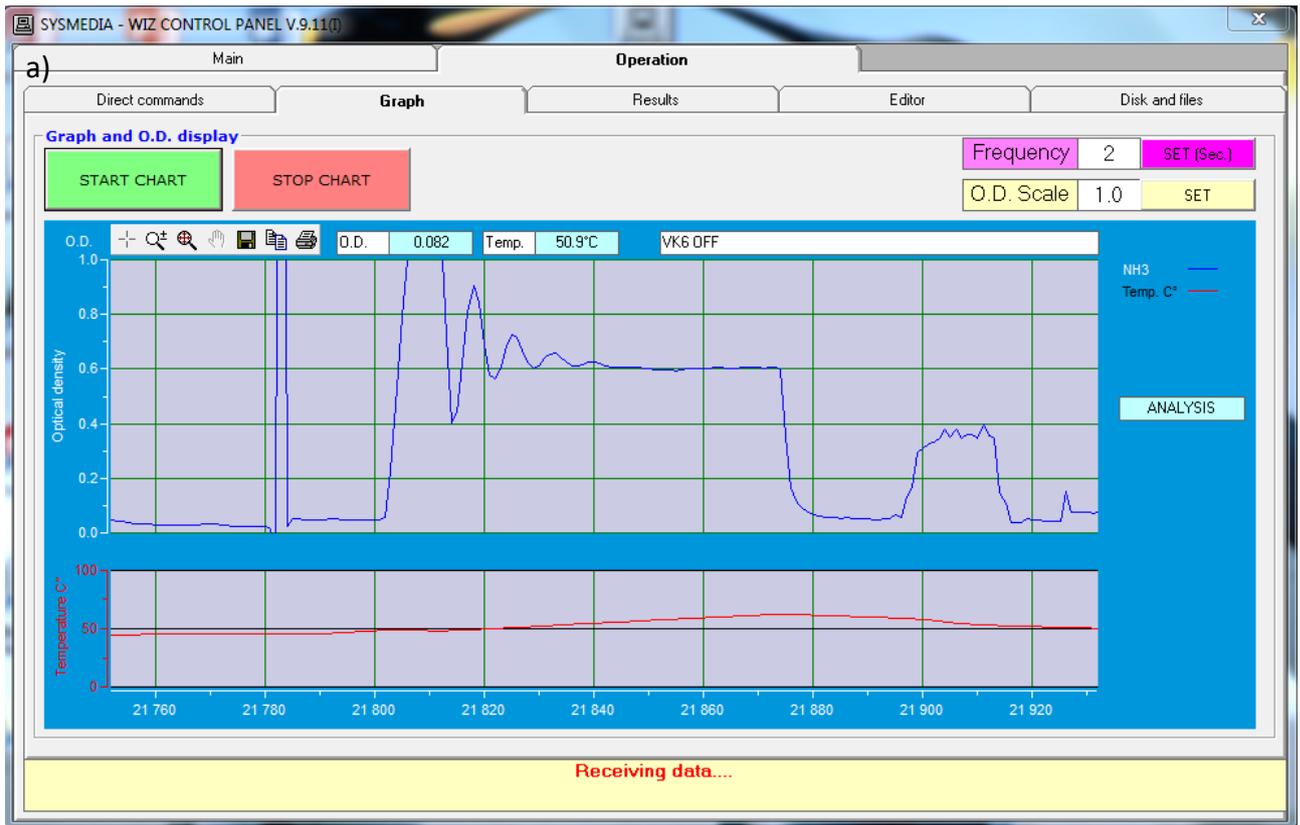


Figure 4 : Impression d'écran des fenêtres de visualisation en temps réel de la densité optique (a) et de la fenêtre de téléchargement des résultats (b).

2. Mise en œuvre du WIZ

Le WIZ a été commandé dans la deuxième moitié de l'année 2016 et a été reçu en mars 2017 à la station marine de Luc-sur-mer (C.R.E.C.).

2.1. Formation

L'utilisation du WIZ est fortement déconseillée sans une formation préalable dispensée par le fabricant. Cette formation, comprise lors de l'achat d'un appareil, a été suivie en Italie, chez le fabricant Systema. Trois personnes ont participé à cette formation de trois jours : Franck Jacqueline (IFREMER Port-en-Bessin), Oriane Jolly (Ingénieure d'étude, C.R.E.C., Université Caen Normandie) et Maxime Navon (Ingénieur d'étude, C.R.E.C., Université Caen Normandie).

Cette formation permet la prise en main de l'appareil dans ses fonctions routinières (analyse ponctuelle, en mode automatique, nettoyage, calibration de l'appareil, contrôle et ajustement des LED), mais également des fonctions de dilution en cas de concentration dépassant la gamme de l'appareil. Un démontage de l'appareil a également été réalisé sur place par les 3 personnes suivant la formation, pour un nettoyage en profondeur de l'appareil ainsi que le remplacement des pièces d'usure.

2.2. Préalable avant le lancement d'une analyse

Avant de réaliser les premiers tests, les solutions standards, solution pour lesquelles les concentrations en sels nutritifs sont connues, et les réactifs doivent être préparés. Le fabricant conseille la conception en laboratoire de ces solutions et fournit les protocoles pour leur réalisation ainsi que les références des différents produits à utiliser. Le début des manipulations a démarré au début du mois de septembre 2017.

2.2.1. Solutions standards

Une solution standard est réalisée par sels à une concentration de 1000 mg / L pour un volume total d'un litre. Avec l'ajout d'un peu de chloroforme sous conseil du fabricant, ces solutions standards ont une durée de vie donnée pour 1 an. Par le volume disponible et la longévité des solutions standards, on s'épargne d'une fabrication fréquente de ces solutions contrairement au réactifs.

2.2.2. Réactifs

Comme mentionné précédemment (voir section 1.3. Réactifs), sept réactifs sont nécessaires pour l'analyse des 4 sels, répartis sur 6 chaînes de réactions. Du fait de leur mode de conservation et de leur faible longévité, les réactifs sont réalisés en faible quantité (entre 100 ml et 200 ml). Par conséquent, selon la consommation des réactifs lors de l'analyse et le nombre de cycle réalisé, la préparation des réactifs est très fréquente et demande une anticipation quant au stock de produit à détenir et au temps pour la préparation avant analyse.

2.2.3. Calibration

Avant de pouvoir lancer une analyse, deux étapes préalables sont nécessaires. Tout d'abord, il faut contrôler la précision des LED et leur calibration. Cette étape est bien détaillée dans la version Rev .03

du manuel d'utilisation alors qu'elle ne nous permettait pas de réaliser la procédure clairement dans la version précédente fournie avec l'appareil.

Les deux étapes, très importantes, consiste à calibrer l'appareil en fonction des réactifs. Elle se compose de la manière suivante :

- Blanc des réactifs : 3 cycles de mesures successifs sont réalisés sur de l'eau milliQ
- Solution de calibration : 3 cycles sont à nouveau réalisés sur les solutions standards préparées auparavant (voir section 2.2.1. Solutions standards) selon des concentrations données par le fabricant, à savoir, 50 µg/L de NO₂ et 300 µg/L pour les 3 autres sels, NO₃, PO₄ et NH₃.
- À partir de ces séries de valeurs, la médiane de la densité optique finale de chacune des séries est utilisée comme nouvelle valeur de calibration pour chaque sel. Cette valeur est renseignée via le logiciel, pour les blancs des réactifs et pour la solution de calibration (Figure 3a).
- Après calibration, un cycle de mesure est réalisé en supplément sur les solutions standards pour vérifier la calibration.

Cette étape de calibration est indispensable à chaque changement de réactif.

2.3. Tests en laboratoire

Un total de 4892 mesures a été réalisées sur l'ensemble des tests, répartis entre les calibrations (blanc réactifs et solutions standards), gammes de concentration, analyses ponctuelles sur des échantillons d'eau de mer pour comparaison, ou encore des tests en mésocosme sur une période de temps allongée (plusieurs semaines) pour tester l'appareil en mesure automatique. Le détail de ces tests est présenté dans le Tableau 2.

De manière générale, lors d'une série de mesure que cela soit sur des solutions standards de concentration connue, ou sur des échantillons d'eau de mer, plusieurs réplicas ont été effectués de manière systématique afin d'évaluer la répétabilité de l'appareil.

Une première série de test a été réalisée sur le WIZ financé par le C.R.E.C. (par la suite dénommé WIZ CREC) afin de renforcer la prise en main de l'appareil. Puis, dans la deuxième série de test, le WIZ financé par l'IFREMER via le projet SMILE (par analogie, dénommé WIZ IFREMER) a été joint aux tests du WIZ CREC.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif du nombre et différentes mesures réalisées au cours des la période des tests en laboratoire.

Sels	Analyse échantillon	Blanc réactifs	Gamme	Mésocosme	Solution standard	Total général
NH ₃	12	77	572	228	304	1193
NO ₂	38	64	574	229	349	1254
NO ₃	37	63	573	228	342	1243
PO ₄	37	64	571	228	302	1202
Total général	124	268	2290	913	1297	4892

Ainsi, les deux WIZ ont réalisé en même temps leurs mesures, avec les mêmes réactifs et les mêmes solutions standards ou échantillons. Cela nous a autorisé une comparaison de mesure entre les deux WIZ en s'affranchissant des éventuelles variations dues aux réactifs ou échantillons.

2.3.1. Répétabilité

L'objectif des tests de répétabilité a été d'évaluer la fiabilité de mesure de l'appareil. Ainsi, en utilisant les solutions standards aux concentrations données par le fabricant lors de la calibration, à savoir : 50 $\mu\text{g/L}$ de NO_2 et 300 $\mu\text{g/L}$ pour les autres sels, NO_3 , PO_4 et NH_3 . Pour chaque test, un minimum de 15 répliques a été effectué afin d'obtenir une quantité suffisante de données pour une bonne représentation de la variabilité induite par l'appareil.

Les résultats de ces tests sont présentés dans le graphique en Figure 5, sous forme de boxplot pour une visualisation complète de la dispersion des résultats.

D'une manière globale, les résultats sont proches des valeurs de concentration attendue (50 $\mu\text{g/L}$ pour NO_2 et 300 $\mu\text{g/L}$ pour les autres). Seul le NO_3 présente une grande dispersion des mesures mais également une moyenne éloignée de la valeur attendue. En effet, si l'on s'intéresse au coefficient de variation pour chacun des sels, on note que seul le NO_3 dépasse les 10 % de variation, alors que les 3 autres sels ont leur coefficient de variation inférieur à 5 % (Tableau 3). Bien que le NH_3 présente des valeurs légèrement éloignées de la valeur attendue, il n'en reste pas moins que la mesure reste constante. Le NO_3 est également le sel présentant le plus grand écart de mesure entre les 2 WIZ, bien que présent pour les autres sels.

Les résultats des moyennes, écart-types et coefficients de variation de chaque sel pour chacun des WIZ sont présentés dans le Tableau 3.

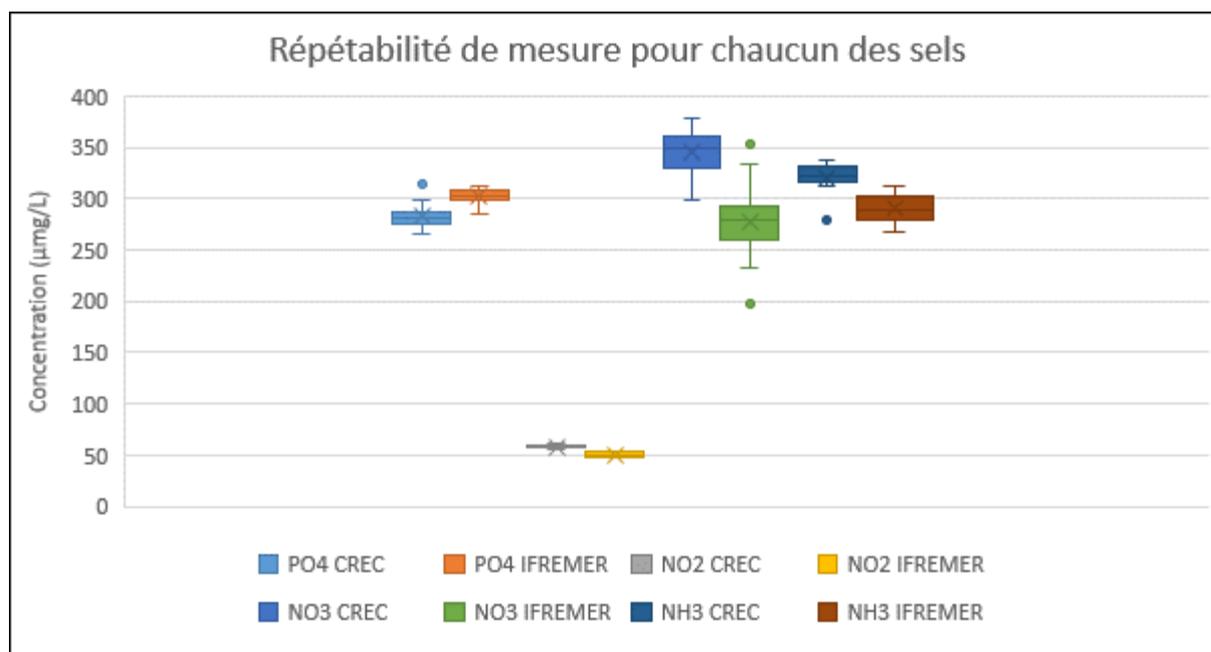


Figure 5 : Boxplot des tests de répétabilité pour chacun des sels et pour les 2 WIZ, C.R.E.C. et IFREMER. Les croix représentent les moyennes de la série. Les concentrations testées sont de 50 $\mu\text{g/L}$ pour le NO_2 , et de 300 $\mu\text{g/L}$ pour le NO_3 , PO_4 et NH_3 .

Tableau 3 : Moyennes, écart-types et coefficients de variation des résultats des tests de répétabilité présentés en Figure 5.

		Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation
NO ₂	WIZ CREC	58,17	1,47	2,53%
	WIZ IFREMER	50,05	2,36	4,71%
NO ₃	WIZ CREC	344,81	22,72	6,59%
	WIZ IFREMER	277,90	33,08	11,90%
PO ₄	WIZ CREC	282,88	11,01	3,89%
	WIZ IFREMER	302,24	6,94	2,30%
NH ₃	WIZ CREC	320,87	13,67	4,26%
	WIZ IFREMER	291,13	13,07	4,49%

Parmi l'ensemble des tests réalisés, les NO₃ est le sel pour lequel les variations de mesures ont d'en l'ensemble été importantes et reste les mesures les plus instables. D'en une moindre mesure, le NH₃ est le deuxième sel avec une instabilité de mesure importante.

De multiples échanges avec le fabricant tout au long de l'année 2017-2018 ont permis de savoir que la mesure des sels ne doit pas être réalisée pour un seul sel à la fois mais qu'ils fonctionnent par couple. De ce fait, la mesure du NO₂ et NO₃ ne peut être dissociée ainsi que la mesure du PO₄ et NH₃. L'explication réside dans le temps de réaction nécessaire entre le réactif et l'échantillon pour que cette réaction soit complète. Ainsi, si la mesure d'un seul sel est souhaitée, il faut tout de même activer le sel « complémentaire » afin d'avoir le temps de réaction nécessaire, même si les réactifs de ce second sel « complémentaire » ne sont pas présents. À partir de cette nouvelle information qui nous a été transmise en début mai 2018, les nouveaux tests, notamment pour le NO₃, ont permis de descendre le coefficient de variation en-dessous de 10 %.

Deuxième formation par le fabricant

Une seconde formation par le fabricant a été demandée afin de répondre à nos questions de manières plus productive que les simples échanges d'emails et également afin d'intervenir sur les deux WIZ concernant la dispersion de mesure et l'écart par rapport à la valeur attendue. Cette deuxième formation s'est déroulée à la Station Marine de Luc-sur-mer, au C.R.E.C., afin que la personne de chez Systea puisse directement intervenir sur les 2 WIZ en même temps.

Cette deuxième formation a eu plusieurs bénéfices, notamment l'ajustement de réglages des WIZ non accessible par le client, par la modification de certains temps et de la température de réaction, mais a également servi de recyclage pour les agents (C.R.E.C. et IFREMER) en charge du fonctionnement du WIZ, particulièrement au niveau du démontage du WIZ et du remplacement de certaines pièces. De plus, la venue du fabricant a permis la mise à jour du logiciel du WIZ, apportant des fonctionnalités supplémentaires comme le paramétrage du nombre de répétition d'analyse du WIZ, la mise à jour du firmware à l'intérieur du WIZ, la notification du changement de la solution de rinçage du WIZ qui était erronée sur le manuel et pour laquelle nous n'avions pas été informé.

Par ailleurs, le fabricant a permis le démarrage du WIZ pour sa configuration *in situ* avec l'utilisation d'un filtre 0,1 µm et du data logger. Cette partie est détaillée en section 3.2.

A la suite de ces ajustements et de ce recyclage, de nouveaux tests ont été réitérés par la réalisation de gamme de concentration.

2.3.2. Gammes de concentration

Seuls les résultats des dernières gammes de concentrations sont présentés dans ce rapport. Ces gammes de concentrations ont été réalisées après la seconde formation et les réajustements opérés par le fabricant. Deux gammes de concentration ont été réalisées. Dans les deux cas, ces gammes ont été faites en utilisant les solutions standards. La première gamme a été faite avec de l'eau milliQ et la deuxième gamme en utilisant de l'eau de mer artificielle. La stratégie choisie pour ces gammes de concentration a été de tester 5 concentrations différentes : 0 %, 25 %, 50 %, 75 % et 100 % des concentrations des solutions standards données par le fabricant, à savoir 50 µg/L pour NO₂ et 300 µg/L pour NO₃, PO₄ et NH₃. Les concentrations en fonction des pourcentages sont données dans le Tableau 4.

Ces gammes ont comme double objectif d'évaluer la variabilité de la mesure sur les petites, moyennes et grandes concentrations et également d'évaluer l'effet de la salinité sur la mesure.

Les résultats des gammes sont présentés en Figure 6 pour la gamme faite à l'eau milliQ et en Figure 7 pour la gamme faite à l'eau de mer artificielle. Comme précédemment pour les tests de répétabilité (section 2.3.1), une quinzaine de répliques est réalisée pour chaque concentration. Les moyennes des résultats de chaque concentration sont représentées ainsi que la droite de régression, son équation et le coefficient de détermination (R²) (Figure 6 et Figure 7).

D'un point de vue global, les gammes présentent des résultats satisfaisants avec des R² supérieurs à 0,99 et des coefficients de droite très proche de 1, indiquant une faible dérive des mesures. Cependant, 2 sels sortent du lot, le NO₃ et le NH₃.

Concernant le NH₃, les résultats pour le WIZ IFREMER dérivent par rapport aux résultats attendus mais également par rapport aux résultats du WIZ CREC qui lui présente de bons résultats. Nous pouvons donc écarter un problème de réactif ou de solution standards sachant que les mesures sont faites simultanément entre les 2 WIZ avec les mêmes réactifs et les mêmes concentrations de solutions standards, comme précisé précédemment. Ce résultat n'est actuellement pas expliqué alors que les résultats de la gamme à l'eau de mer artificielle du NH₃ sont bons et en accord avec les résultats des autres sels, avec un coefficient de droite très proche de 1.

Tableau 4 : Correspondance des concentrations des gammes réalisées avec les pourcentages de la concentration conseillée par le fabricant (correspondant au 100 % de la concentration).

	0% de la concentration	25% de la concentration	50% de la concentration	75% de la concentration	100% de la concentration
NO ₂	0 µg/L	12,5 µg/L	25 µg/L	37,5 µg/L	50 µg/L
NO ₃ , PO ₄ , NH ₃	0 µg/L	75 µg/L	150 µg/L	225 µg/L	300 µg/L

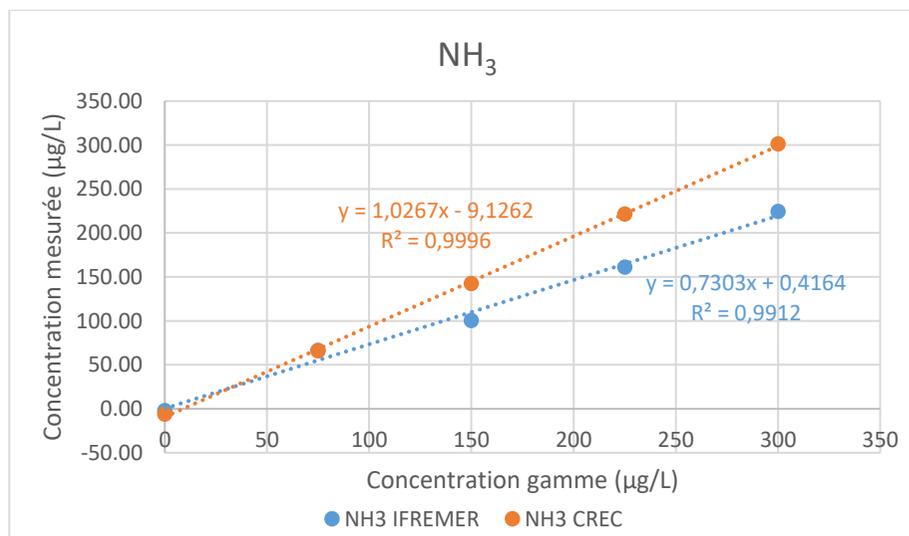
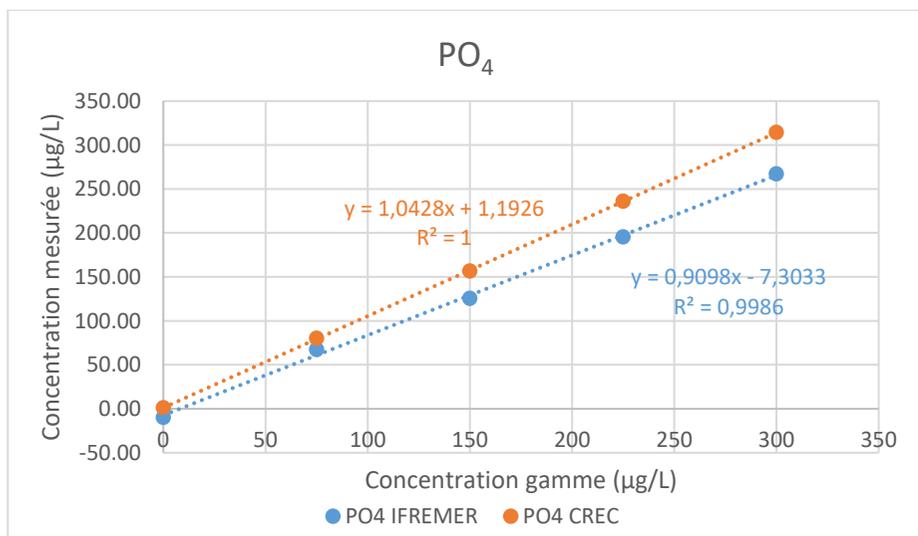
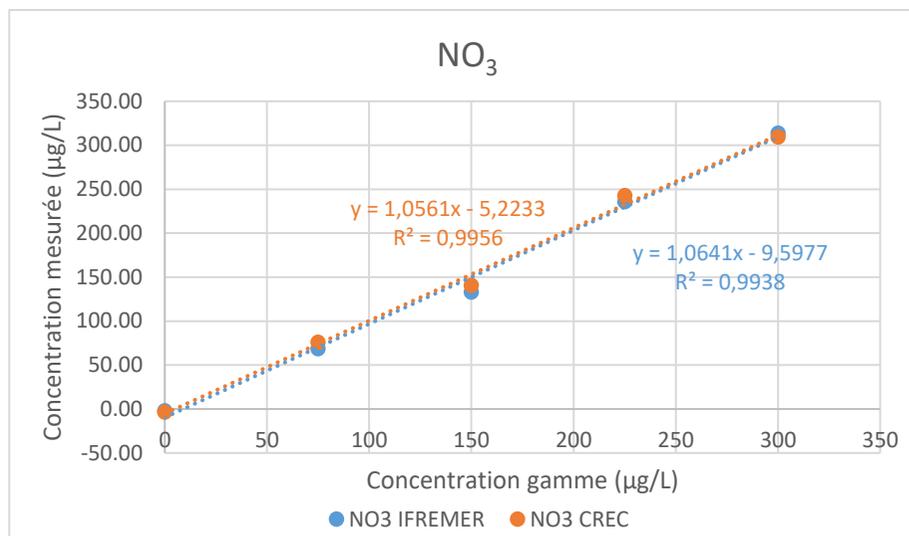
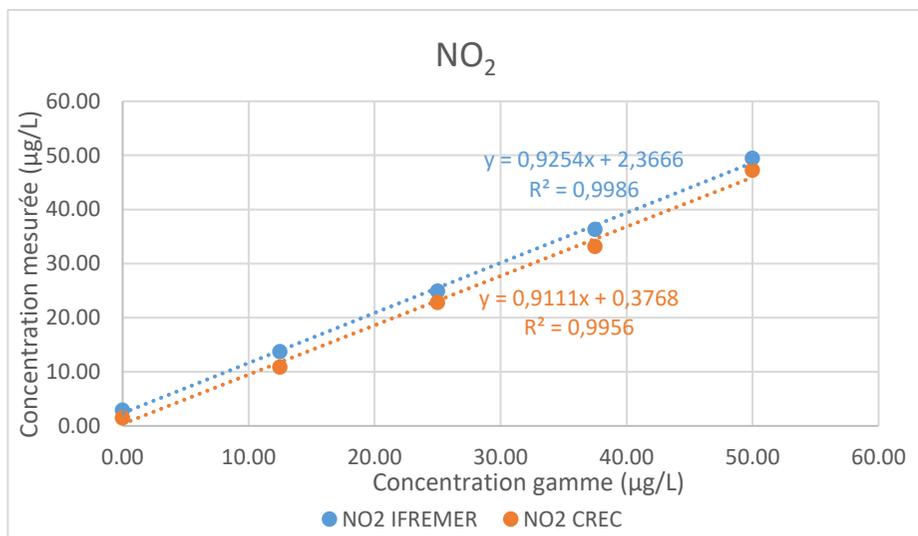


Figure 6 : Graphiques des gammes réalisées à l'eau milliQ pour les 4 sels. Pour chaque graphique, les moyennes des résultats par concentration des 2 WIZ sont présentées simultanément avec la droite de régression, son équation et le R², de couleur correspondant à la légende du graphique, bleu pour les résultats du WIZ IFREMER et orange pour les résultats du WIZ CREC.

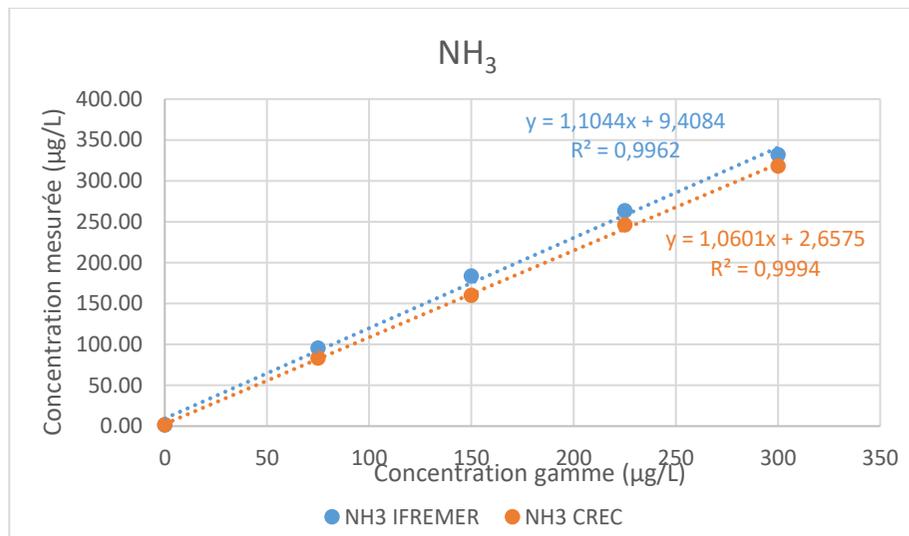
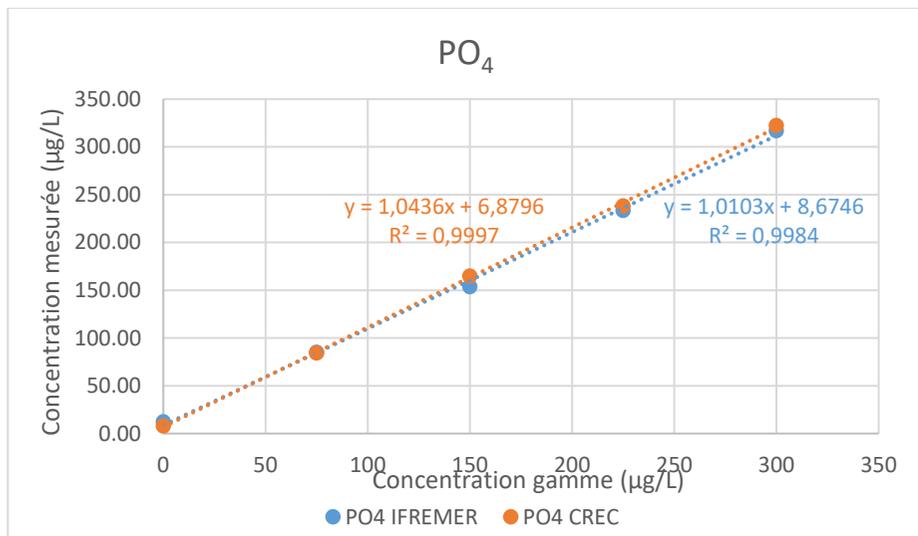
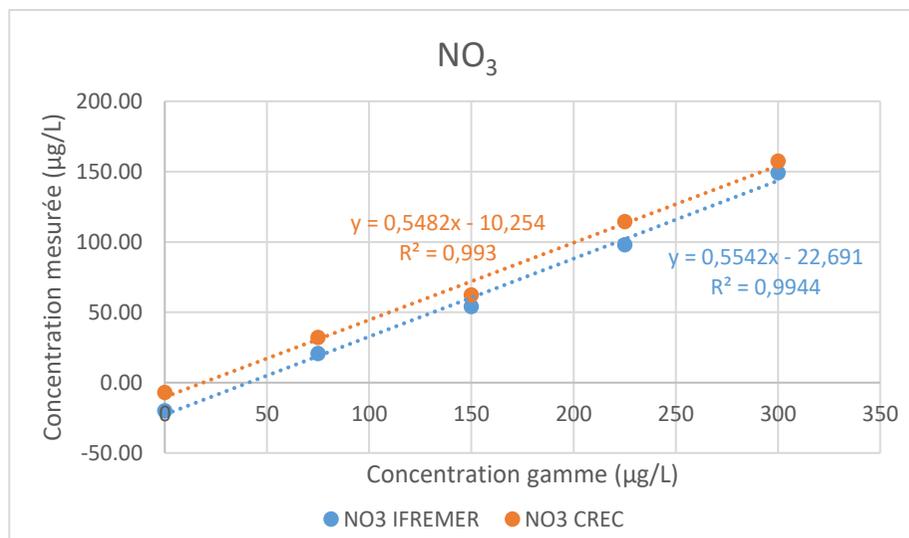
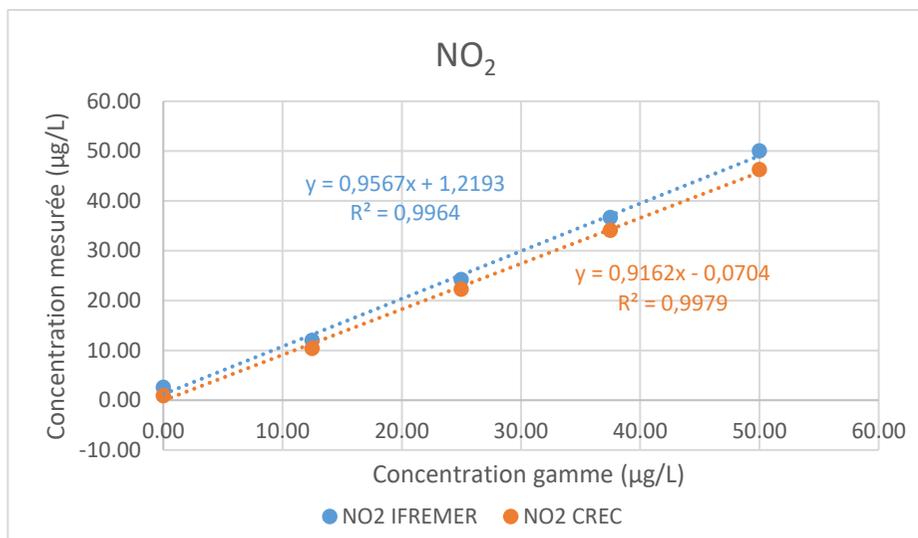


Figure 7 : Graphiques des gammes réalisées à l'eau de mer artificielle pour les 4 sels. Pour chaque graphique, les moyennes des résultats par concentration des 2 WIZ sont présentés simultanément avec la droite de régression, son équation et le R², de couleur correspondant à la légende du graphique, bleu pour les résultats du WIZ IFREMER et orange pour les résultats du WIZ CREC.

En ce qui concerne le NO_3 , les résultats de la gamme à l'eau de mer artificielle montrent une bonne corrélation mais le coefficient de droite est de l'ordre de 0,5 alors qu'il est attendu autour de 1 comme dans les autres résultats. Ces résultats sont communs aux deux WIZ et suggèrent un éventuelle problème concernant les réactifs ou les solutions standards, bien que les solutions standards soient les mêmes que pour la gamme à l'eau milliQ.

Ainsi, pour ces deux sels particulièrement, d'autres tests auront le méritent d'être effectués au mois de septembre 2018.

Conclusion

Les différents tests réalisés ont montré que l'on pouvait être confiant dans les résultats autour de plus ou moins 5 %. On retrouve également de bon résultats dans les gammes effectuées avec des coefficients de droite très proche de 1 et donc montrant une faible dérive de mesure, et ce pour les 2 WIZ. Cependant, ces conclusions sont valables spécifiquement pour le NO_2 et le PO_4 , qui montre une régularité et justesse dans les mesures.

Cependant, concernant le NO_3 et NH_3 , il ne nous est pas permis d'être aussi catégorique. Ces deux sels présentent les plus grandes variabilités et les plus fortes dérives de mesure. Cette forte variabilité a été observée tout au long des tests réalisés. Ce sont les sels les plus difficiles à ajuster. De ce fait, il nous actuellement difficile d'être confiant dans les mesures de ces sels à plus ou moins 5 %. Toutefois, un seuil de 10 % est plus approprié pour ces deux sels, ce qui nous a été confirmé par le fabricant lors de sa venue pendant la deuxième formation. Ce seuil de 10 % est à mettre dans le contexte d'un appareil qui n'est pas un appareil de laboratoire mais de terrain, et de ce fait reste un seuil de mesure parfaitement acceptable.

L'explication qui nous apparaît la plus probable quant aux fortes variabilités de ces sels provient des réactifs et de leur stabilité. Ces derniers sont ceux présentant la durée de vie la plus faibles notamment pour le NO_3 (Tableau 1). Il n'en reste pas moins que le NO_3 reste un sel qui toujours difficile à mesurer même avec d'autres appareils.

D'autres tests en début septembre 2018 permettront d'affiner cette incertitude de mesure quant à ces deux sels.

3. Mise en place *in situ*

L'un des deux WIZ (WIZ Ifremer) est prévu d'être installé sur la bouée SMILE (Projet SMILE²) à 2 miles au large de la station marine de Luc-sur-mer, le C.R.E.C. Cependant, le WIZ ne peut être installé en tant que tel sur la bouée et nécessite des adaptations au niveau de sa structure de mouillage et de son alimentation. Ces points sont détaillés dans les sections suivantes afin de montrer le travail à mettre place dans la suite du projet PHRESQUES.

3.1. Structure de mouillage

Comme présentée en Figure 1 b), le WIZ est fourni avec une structure de mouillage permettant de le suspendre et contenant tout le matériel nécessaire (réactifs, sac d'eau milliQ, sac des déchets toxiques). Cependant, les contraintes imposées par le diamètre des puits de la bouée dans lesquels les différents sondes et capteurs sont introduits obligent d'avoir un diamètre externe des structures de mouillage inférieur à 19 cm et ne nous permet pas d'utiliser la structure de mouillage fournie qui a un diamètre de 20 cm.

Une autre structure de mouillage a donc été spécialement confectionnée pour le WIZ et son installation sur la bouée. Cette structure a été réalisée par la société C2im de Port-en-Bessin et adapté par la cellule technique du CREC.

Les Figure 8 et 9 montrent la structure de mouillage. La structure est segmentée en plusieurs compartiments pour réceptionner les éléments du WIZ, chaque compartiment étant délimité par une plateforme circulaire du diamètre inférieur au diamètre du puit de la bouée SMILE.

3.2. Data Logger

Le WIZ n'étant pas un appareil autonome, c'est-à-dire qu'il ne peut fonctionner sans être piloté par un logiciel ou un autre appareil, il ne peut être utilisé tel quel sur la bouée SMILE. Nous avons ainsi été informé de l'existence d'un data logger lors de la formation chez le fabricant en Italie.

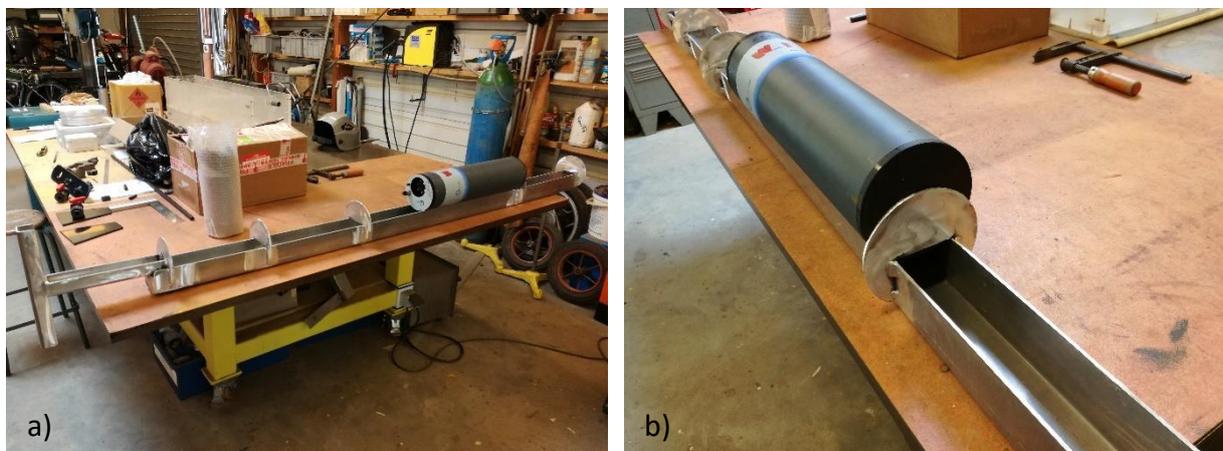


Figure 8 : Structure de mouillage confectionnée par C2im. La photo a) montre la structure de mouillage dans son ensemble avec le WIZ posé dessus. La photo b) zoome sur la plateforme sur laquelle repose le WIZ. On distingue bien le déport du WIZ qui est initialement prévu pour reposer entièrement sur cette plateforme.

Ce data logger possède plusieurs fonctions. Dans un premier temps, il a un rôle d'alimentation électrique en le branchant directement sur du 12 V continu, compatible avec ce qui est disponible sur la bouée SMILE. Dans un second temps, il permet de piloter le WIZ comme on peut le faire avec le logiciel dans une utilisation en laboratoire. A ceci près qu'équipé d'une carte sim permettant l'utilisation de data (données), la communication avec le data logger s'opère par envoi de commande via des sms. Les principales commandes de pilotage du WIZ disponibles avec le logiciel le sont également par envoi de commande par sms. Il est ainsi possible de lancer une analyse ponctuelle, de lancer ou stopper les

analyses automatiques selon une fréquence choisie, également modifiable via envoi de sms, etc. D'autres commandes propres au data logger permettent d'obtenir des informations sur l'état du WIZ (**Erreur ! source du renvoi introuvable.**) ou encore sur l'état du signal capté pour la communication. Il y a donc une communication bidirectionnelle avec le WIZ via le data logger.

Interface web

De plus, le déplacement en Italie nous a également appris qu'une interface web est disponible pour contrôler le WIZ, tout comme on peut le faire avec le logiciel en laboratoire. Cette interface web est en communication direct avec le data logger et permet de réaliser toutes les opérations nécessaires pour le paramétrage du WIZ et son pilotage. De plus, cette interface permet également de suivre en direct une analyse avec la génération du graphique de densité optique (Figure 11) comme on peut l'avoir avec le logiciel (Figure 4b). L'interface web permet également de récupérer les résultats des analyses précédentes, comme il également est possible de le faire avec une commande sms.

Filtre 0,1 μm

Le data logger possède également une autre fonction, celle de piloter un filtre à 0,1 μm dont nous avons également eu connaissance lors du déplacement en Italie. Ce filtre n'est pas utilisable sans le data logger. L'acquisition de ce filtre a également été faite en même temps que le data logger dans le but de pouvoir s'affranchir des effets de la turbidité sur les mesures, notamment avec un filtre à 25 μm . La mise en œuvre du filtre à eu lieu lors de la venue du fabricant au C.R.E.C. pendant la formation recyclage.

Ce filtre se compose de 4 éléments (Figure 12) : (1) la crépine d'aspiration en cuivre (Figure 9b), (2) le contrôleur du filtre qui contrôle les phases de pompe du filtre, (3) la cartouche de filtration de fibre creuse où se situe toute la filtration, et (4) le sac en plastique contenant l'eau filtrée.



Partie rognée

a)

Sac des déchets toxiques

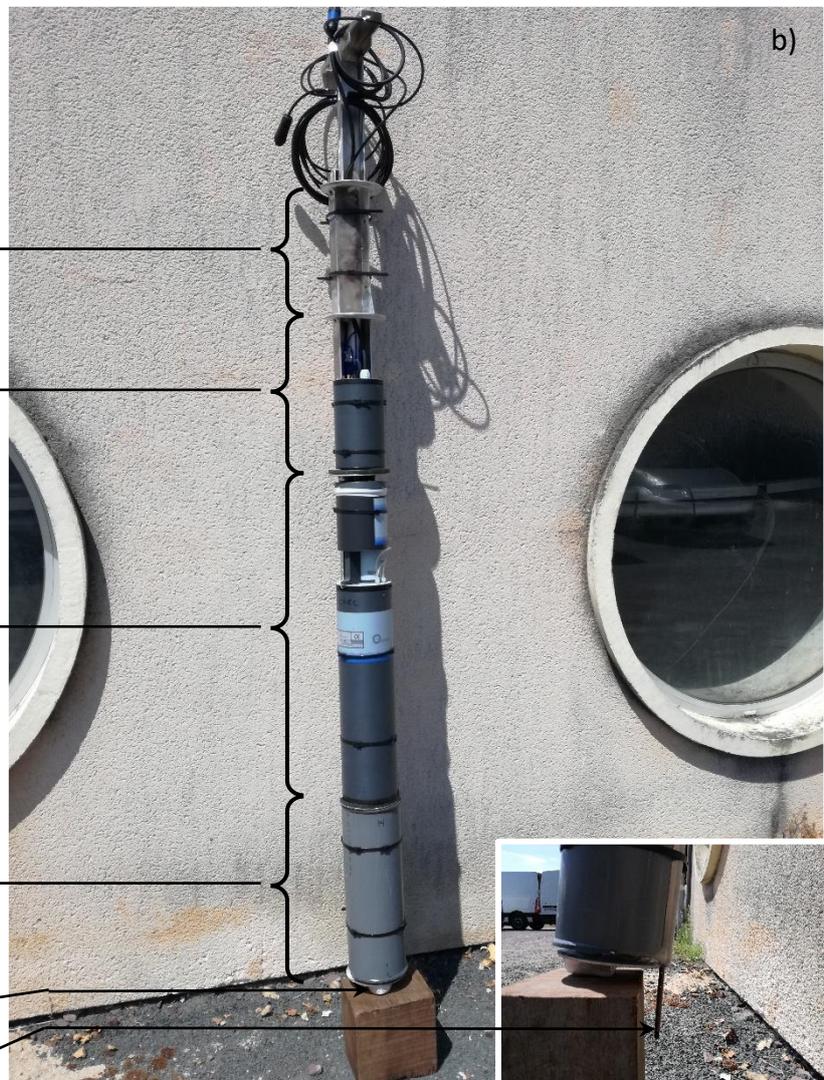
Contrôleur du filtre ainsi que le corps du filtre dissimulé dessous

WIZ et son compartiment à réactifs en partie supérieure

Sac d'eau milliQ et poche du filtra protégés par un cylindre PVC

Anode

Crépine d'aspiration de l'échantillon



b)

Figure 9 : Structure de mouillage après modification en a) avec le WIZ en place et en b), cette même structure complète, avant sa mise en place sur la bouée SMILE avec un zoom en bas à gauche sur la crépine d'aspiration de l'échantillon. On distingue également l'anode sous la dernière plateforme de la structure.



Figure 10 : Impression d'écran depuis un téléphone portable montrant une commande sms envoyée au WIZ pour obtenir des informations sur l'état du WIZ (en vert) et la réponse reçue envoyée par le data logger (en gris). On y apprend entre autre que le WIZ est en analyse (« Busy »), que cette analyse a commencé il y a 608 secondes et que le voltage est de 13,6 V.

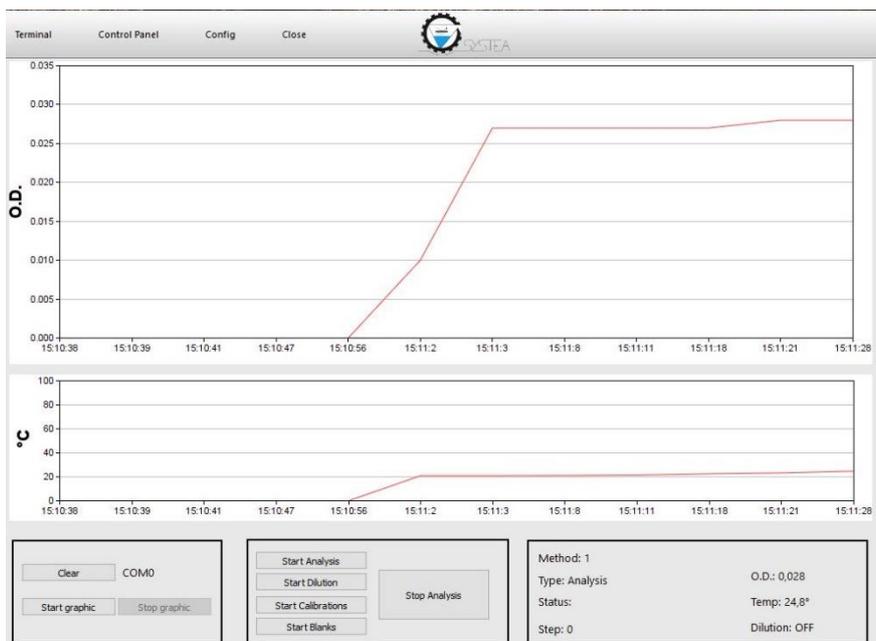


Figure 11 : Aperçu de l'interface web permettant de contrôler le WIZ avec ici une vue de la fenêtre permettant de suivre en direct une analyse avec le graphique des densités optiques.

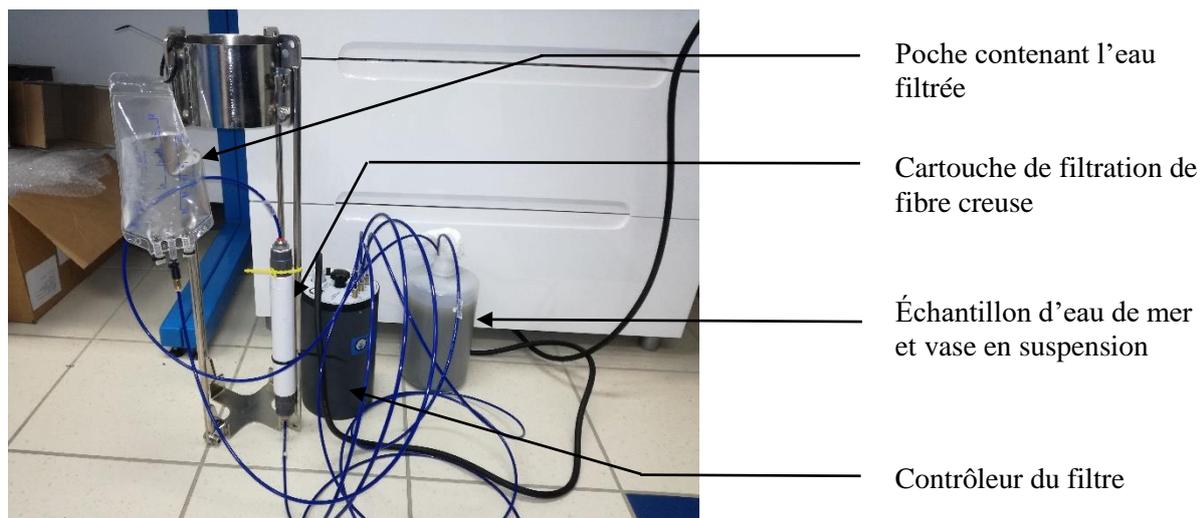


Figure 12 : Test du filtre à 0,1 µm avec de l'eau de mer et de la vase remise en suspension. L'eau filtrée est stockée dans une poche et apparaît limpide.

Le filtre fonctionne en deux temps. Dans un premier temps, l'eau filtrée issue de l'aspiration est stockée dans le sac plastique prévu à cet effet. Cette eau est ensuite pompée par le WIZ pour analyse comme un échantillon classique. Une fois l'analyse terminée, l'excédent d'eau filtrée est renvoyé par le contrôleur en sens inverse, à travers le filtre, ce qui permet ainsi de le nettoyer. Le fabricant assure l'absence de colmatage après plus d'un millier de filtration en test usine.

3.3. Installation sur la bouée

Tous les éléments nécessaires à la mise en place du WIZ sur la bouée SMILE étant opérationnels, le WIZ a été installé le 18 juillet 2018. Il actuellement réglé pour effectuer une analyse quotidiennement à 11h dans un premier temps. En fonction de la consommation d'énergie sur la bouée, une deuxième analyse quotidienne sera envisagée au cours de l'été 2018.

4. Recommandations

Comme il l'a été montré dans ce rapport, le WIZ nécessite quelques préparatifs avant de pouvoir être utilisé. Dans cette présente section, nous proposons quelques recommandations quant à l'utilisation du WIZ.

- L'analyse de certains sels sont plus fiables que d'autres notamment le NO_2 et le PO_4 . Ainsi, un pourcentage d'erreur à 10 % devra être toléré pour ce type d'équipement réalisant des mesures *in situ*.
- Il faudra néanmoins être critique sur les mesures de NO_3 et NH_3 suite aux fortes variabilités observées pendant les tests tant que d'autres tests n'auront pas permis de réduire ces variabilités.
- La mise en place du WIZ reste assez lourde notamment par la fabrication des réactifs puis les étapes obligatoires de calibration à chaque changement d'un des réactifs. Il faut ainsi compter environ une semaine de maintenance après un mois de mesure, entre le moment de récupération de l'appareil sur son site de mesure et le moment où l'appareil peut être installé pour une

nouvelle série de mesure sur ce même site, du fait des nettoyages et des calibrations indispensables lors du changement de réactifs.

- Nous préconisons donc de réaliser des mesures sur des pas de temps de 1 mois maximum, notamment sur des moments clés de processus intéressant. L'utilisation du WIZ comme capteur à l'année ne nous paraît pas envisageable actuellement.

Le capteur de pCO₂ de Turner Design : C-sense

La mise en place d'un capteur de pCO₂ (pression partielle de CO₂ dans l'eau) s'intègre dans l'axe innovation de la phase 1 du projet PHRESQUES.

Le choix du capteur s'est fait sur le capteur C-sense *in situ* pCO₂ de chez Turner Design. Le capteur n'est pas un capteur autonome et ne peut donc fonctionner seul en tant que tel. Il a ainsi été couplé à un data logger de chez RBR, le Virtuoso³. Assemblé ainsi, le capteur possède une autonomie de plusieurs mois, que cela soit au niveau de la batterie mais aussi au niveau de la capacité de stockage des données. La contrepartie est donc un stockage local des données et il n'y a pas de possibilité de transfert de données instantané dans cette configuration. Il y a cependant une connexion Wifi qui permet de récupérer les données directement sans être obligé de rapporter l'ensemble data logger – capteur au laboratoire pour le déchargement des données. Par contre, dans le cadre de l'installation de ce capteur sur la bouée SMILE, ce capteur autonome en énergie permet de laisser disponible l'énergie de la bouée pour d'autres capteurs comme le WIZ.

Ce capteur est composé d'une membrane hydrophobe qui permet la diffusion du CO₂ dans un espace isolé en tête du capteur. L'absorption d'une longueur d'onde dans les infrarouge, spécifique du CO₂, est ainsi mesurée et permet d'obtenir la concentration en CO₂. Le capteur compense automatiquement les changements de températures lors de la mesure de la pCO₂. La membrane est précédée d'une grille en cuivre agissant d'anti-fooling. Une attention particulière doit être apportée au niveau de cette membrane qui est particulièrement fragile. Le nettoyage de cette membrane s'effectue par des bains successifs à l'eau claire avec un peu de détergent entre 2 et 12h.

Pour une meilleure précision de mesure, le fabricant conseille de disposer le capteur horizontalement, évitant ainsi le dépôt de particules (tête vers le haut) ou que des bulles ne restent au niveau de la membrane (tête vers le bas).

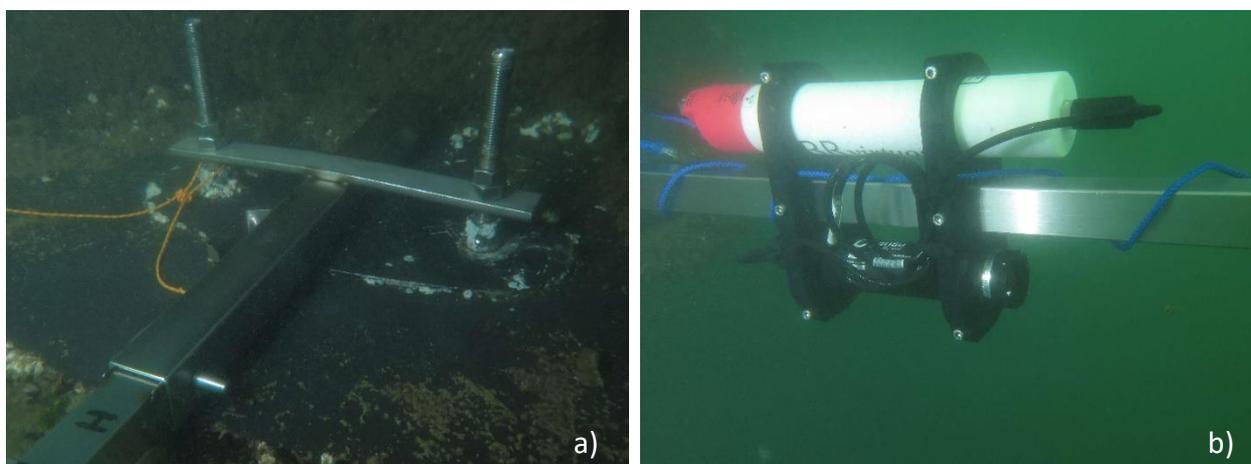


Figure 13 : Photo de la structure de mouillage du capteur de pCO₂. La photo a) montre le système de fixation de la structure au niveau de la quille de la bouée SMILE, et la photo b) représente le capteur noir C-sense de Turner Design, en bas, et au-dessus en blanc le data logger batterie de RBR Virtuoso³.

Une structure de mouillage a donc été conçue spécialement pour ce capteur par les agents de la station marine de Luc-sur-mer. Elle a été pensée pour être placée horizontalement sous la bouée, au niveau de la quille, à 2 m de profondeur (Figure 13). Cette structure de mouillage a été mise en place par les plongeurs du C.R.E.C.

Le capteur a été paramétré pour effectuer une mesure toutes les 20 minutes. Chaque mesure correspond à une moyenne des mesures sur 1 minute, à une fréquence de 2 Hz.

Les premiers tests ont été réalisés du 22 au 26 juin 2018. Ces résultats sont présentés en Figure 14 par la courbe bleue. Des cycles semblent se dégager des premiers résultats. Les hauteurs d'eau issues des données du marégraphe de Ouistreham (données SHOM) ont été superposées (en orange, Figure 14). Les variations de $p\text{CO}_2$ semblent suivre les hauteurs d'eau. Cependant, contenu de l'observation de ces variations, un suivi de la dynamique de l'équilibre des carbonates associé à cette mesure de $p\text{CO}_2$ semble indispensable pour une bonne interprétation.

Le capteur a été mis de nouveau en place avant le congé estival.

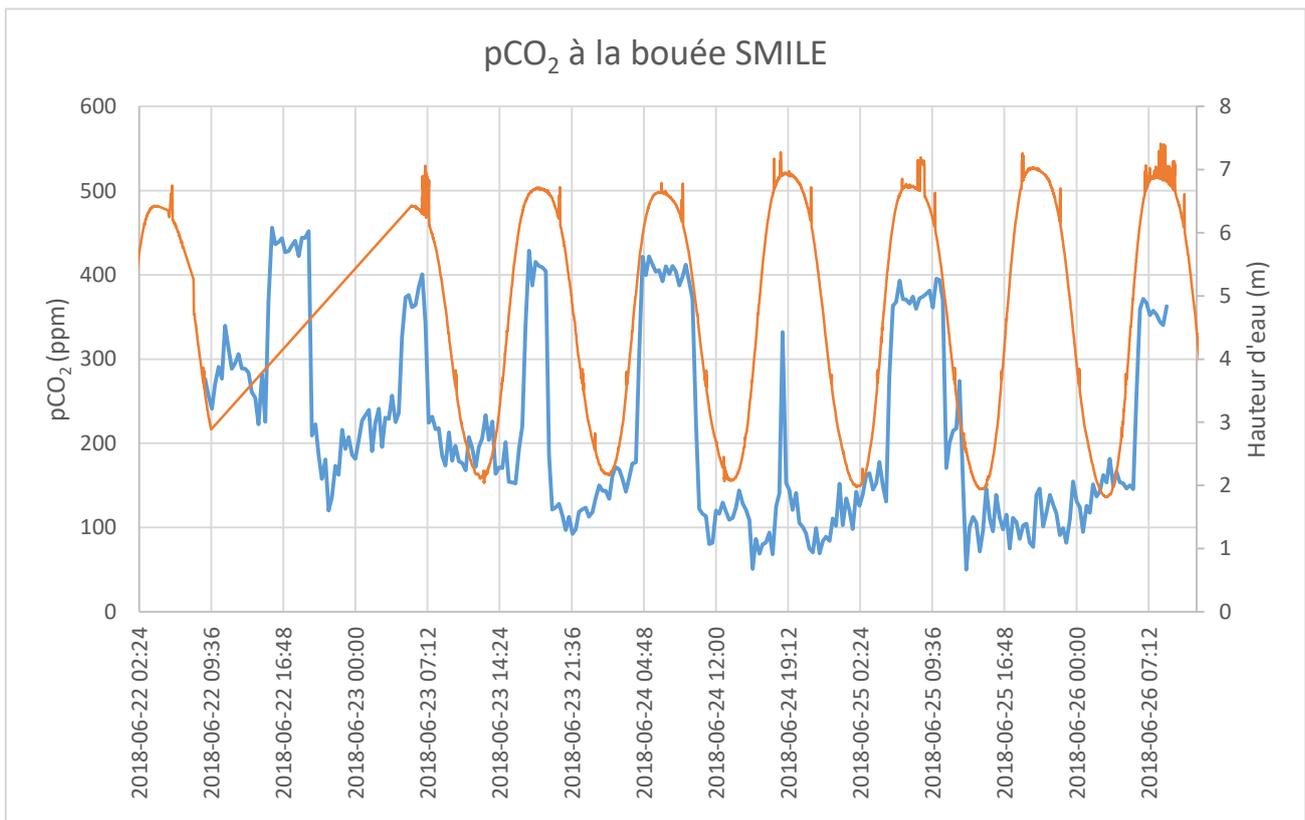


Figure 14 : Premiers résultats des mesures de $p\text{CO}_2$ à la bouée SMILE. La pression partielle de CO_2 (en ppm) est représentée par la courbe bleue. La courbe orange représente les hauteurs d'eau (m).

Annexe A

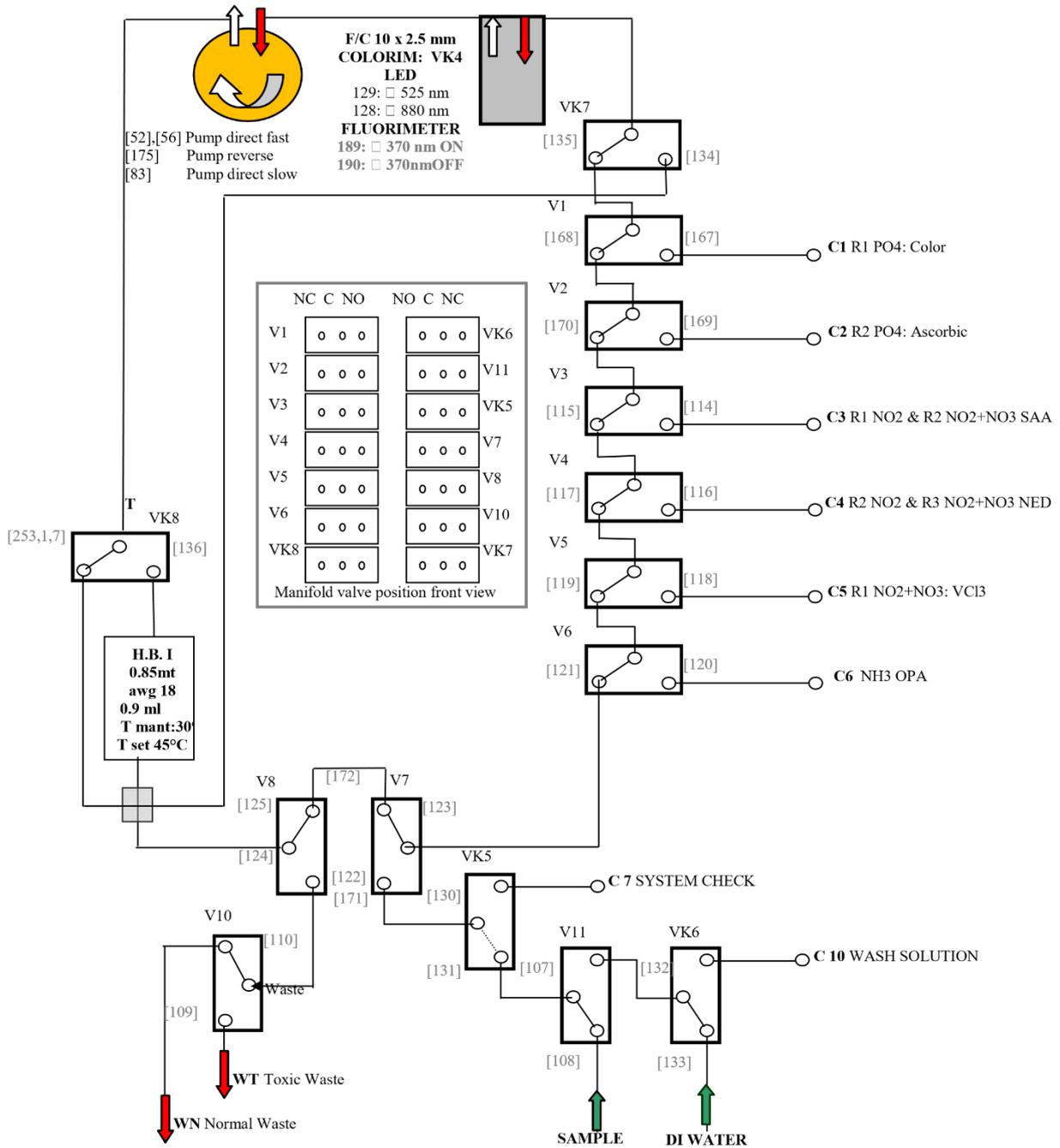


Figure 15 : Schéma du fonctionnement du WIZ avec les différentes pompes associées à chaque réactifs ainsi que les cellules de colorimétrie et de fluorimétrie.

Annexe B

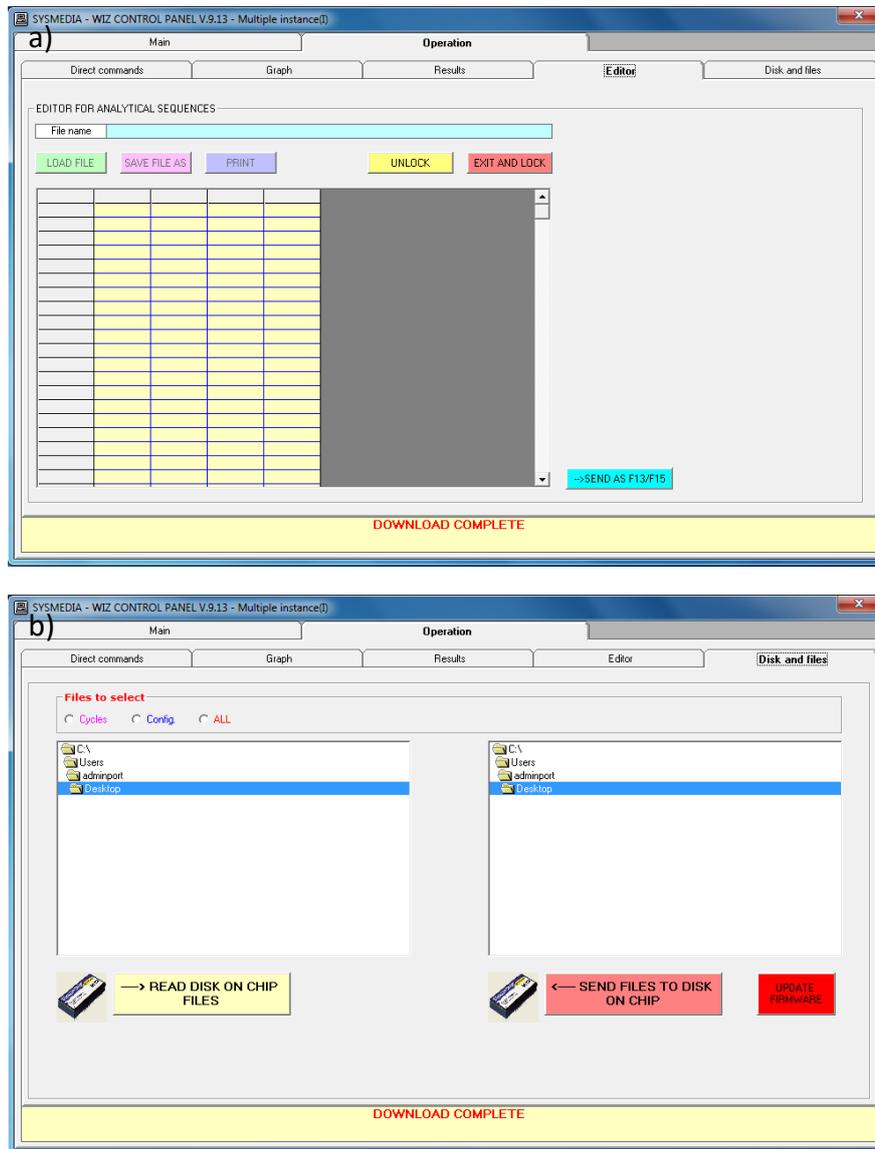


Figure 16 : Impression d'écran des fenêtres Editor (a) et Disk and files (b).