

La spectroscopie Raman et la mesure *in situ*

Emmanuel Rinnert – RDT-LDCM

Overview

- Contextes d'utilisation
- Nécessité d'outils *in situ*
- La spectrométrie Raman
- Développement de l'instrument
- Déploiements et résultats
- Amplification du signal : SERS
- Problématique mesure *in situ* d'hydrocarbures

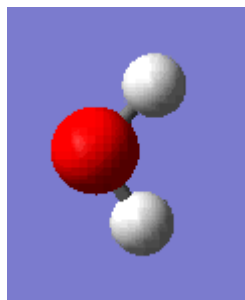
Contextes d'utilisation

- Minéralogie (sulfure, carbonate, hydroxyde, oxyde, ...)
- Bilan des émissions de gaz (alcanes, CO₂, H₂S, ...)
- Emission de fluides : sulfates, sulfures, ...
- Analyse de faibles concentrations
 - Impacts anthropiques
 - Détection de fuites

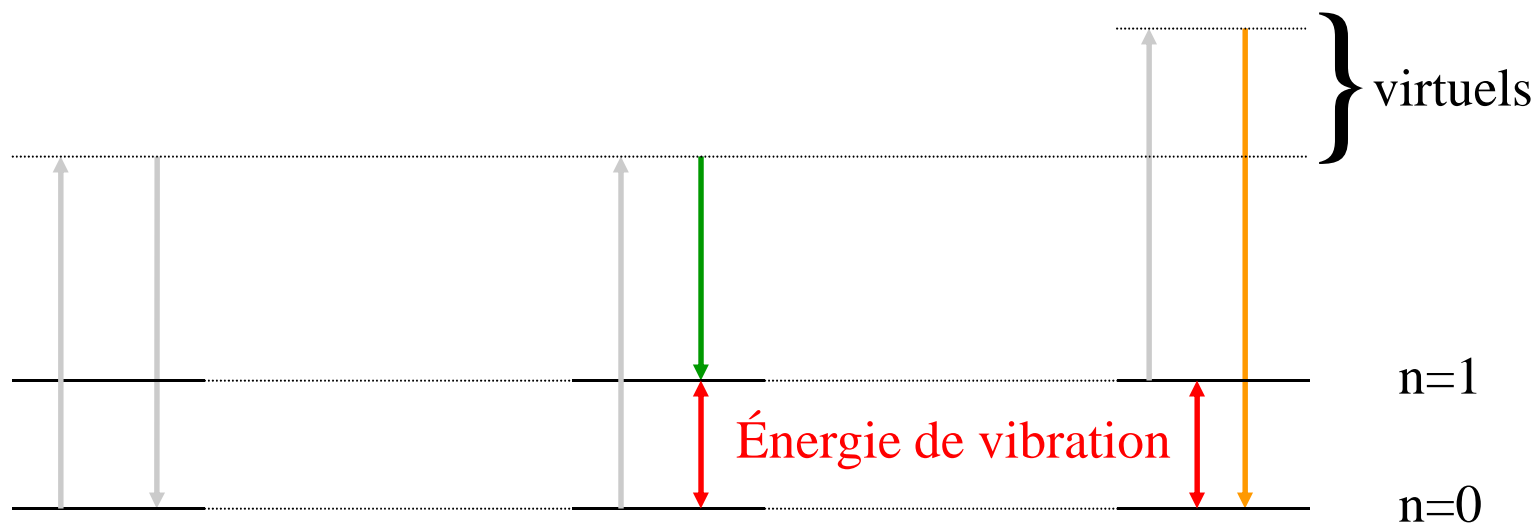
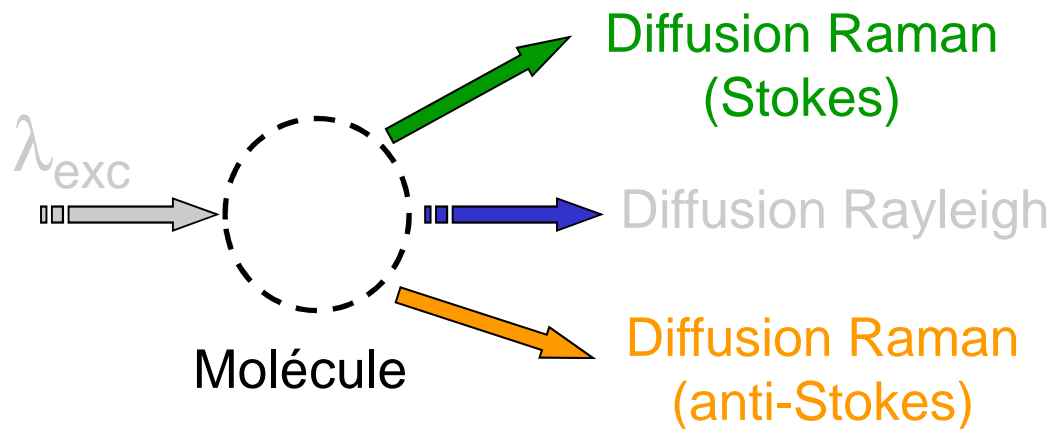
Nécessité d'outils *in situ*

- Aide à la prise de décision rapide
- Guide au prélèvement lors de campagnes d'exploration
- Réduction des biais liés au prélèvement
 - Contamination
 - Dégradation et perte d'analytes
 - Pression et température
- Monitoring possible (instrument autonome ou câblé)

La spectrométrie Raman



Vibration de H₂O



Pas d'interaction avec la molécule

Molécule absorbe de l'énergie

Molécule cède de l'énergie

La spectrométrie Raman

Vibrations des molécules

Exemple : H₂O



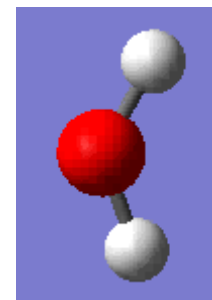
Empreintes digitales



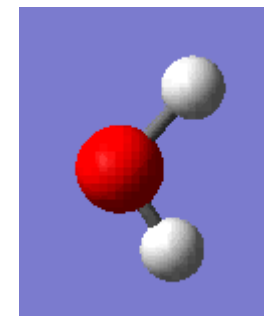
Identification de composés



n=1

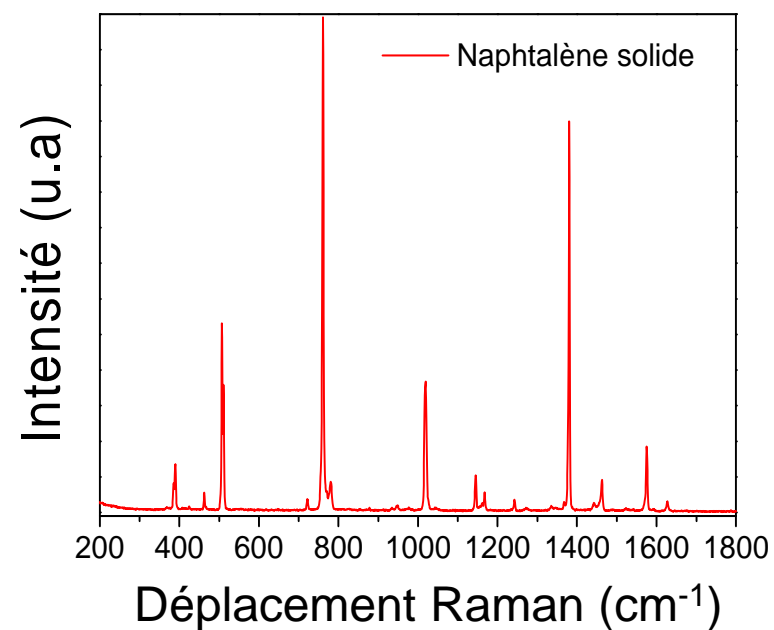


n=2



n=3

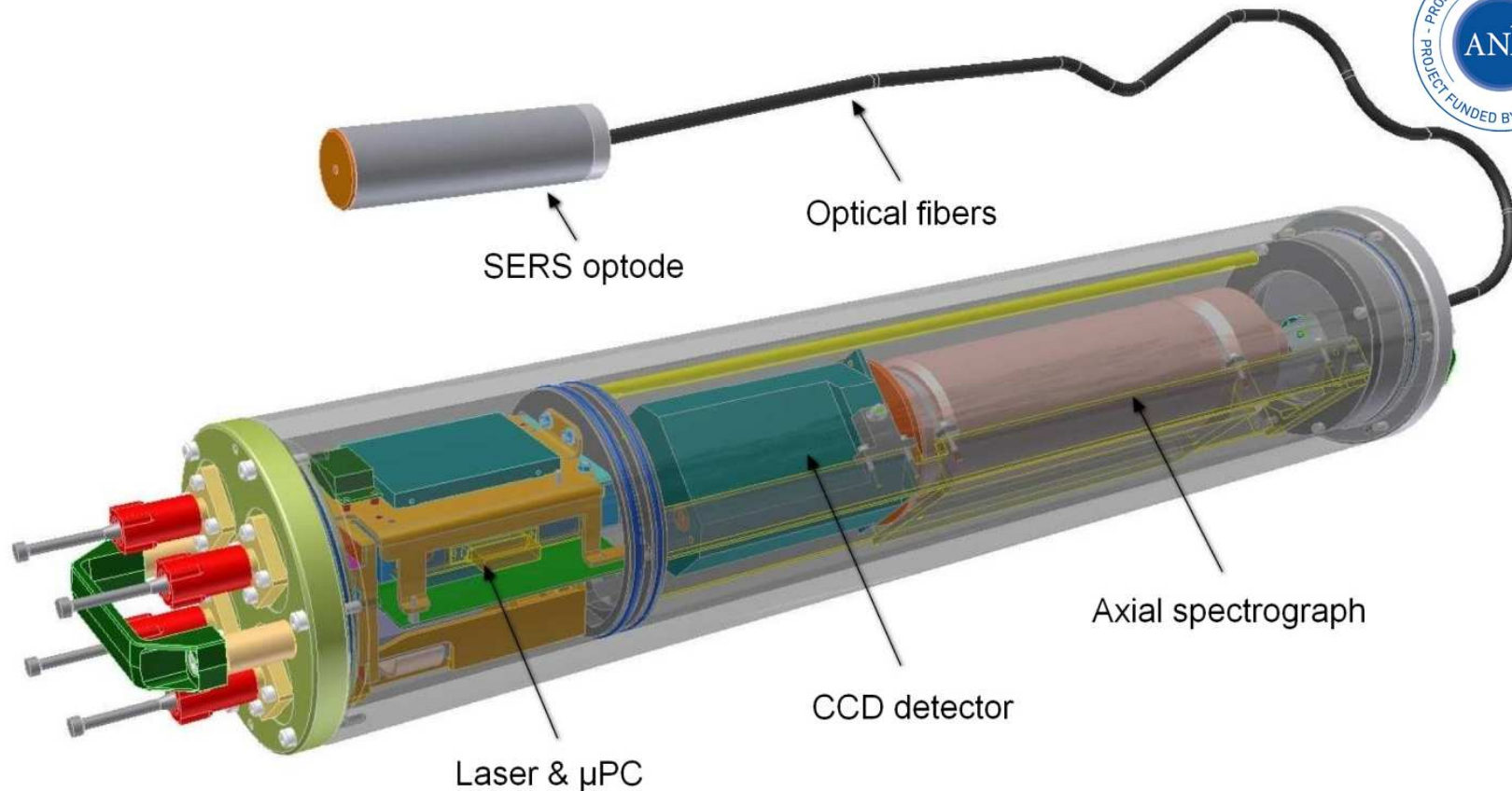
Spectre Raman d'un hydrocarbure



Développement de l'instrument

- Qualification 4850m
- Opérable par ROV, CTD et profileurs
- 50W @ 24 V
- Communication haut-débit (ethernet) ou RS232
- Option interfacée : module fluidique et CTD
- Plus de 1000 heures de fonctionnement *in situ*
- 65kg (air) / 19kg (eau)

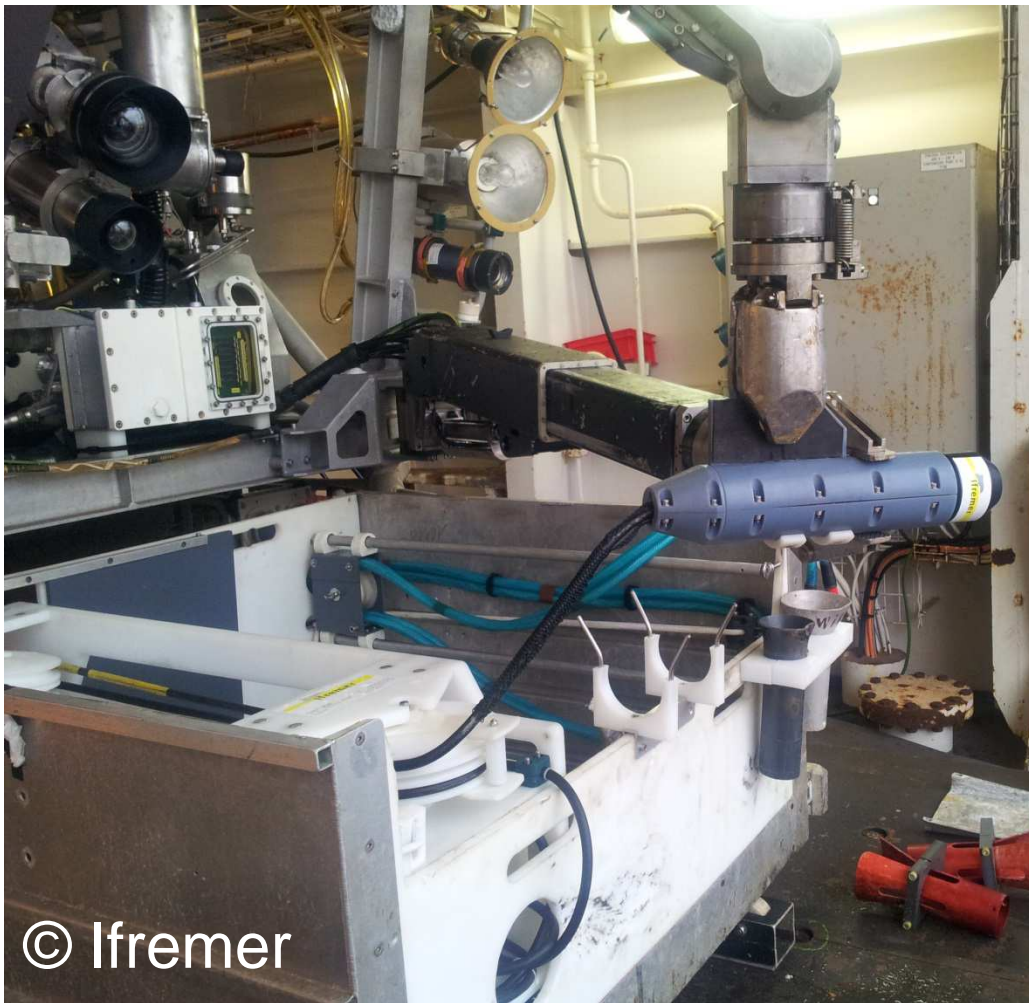
Développement de l'instrument



- 2 lasers : 532nm & 691nm
- 2 optodes (solide ou gaz et liquide)

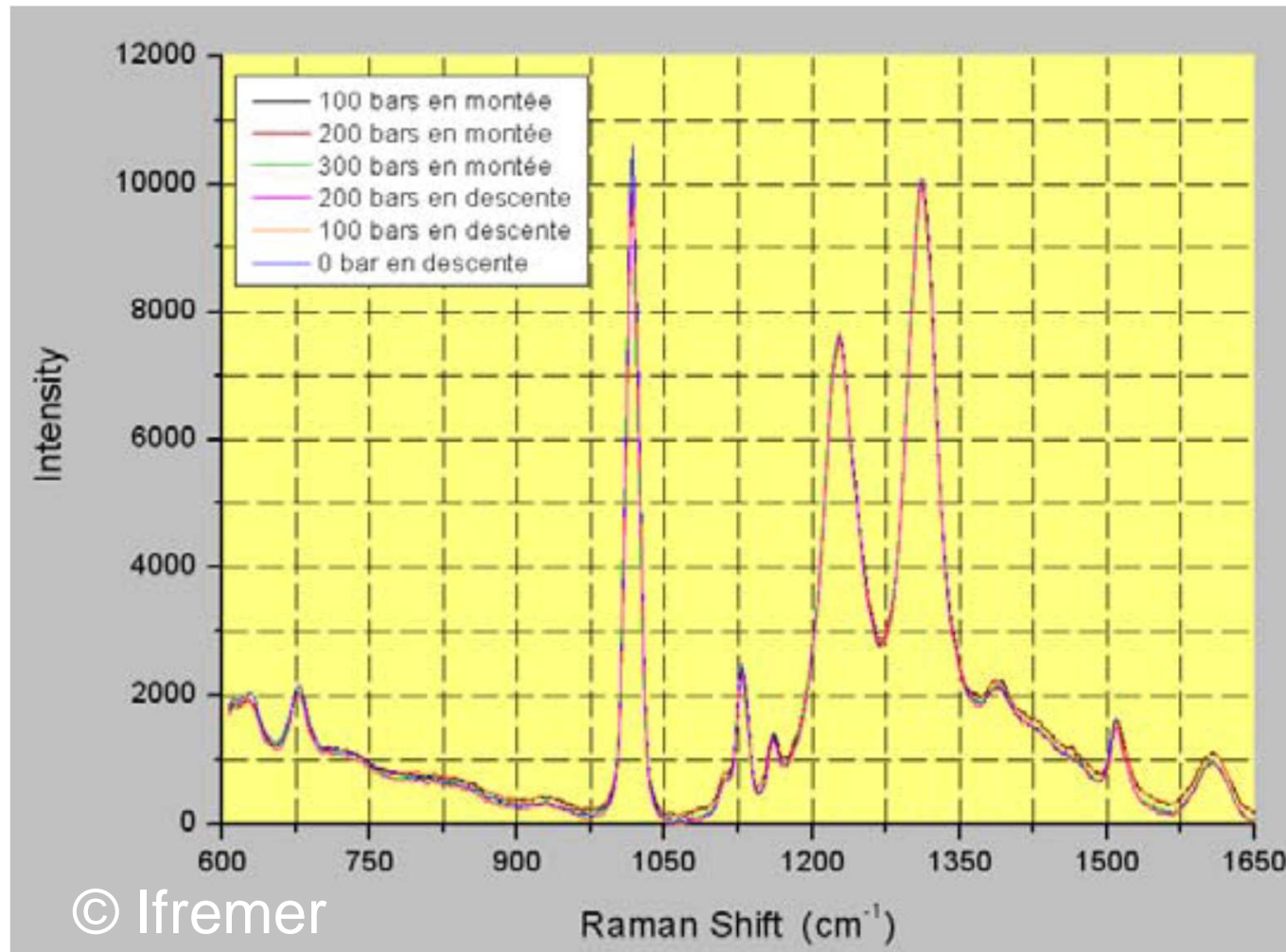
Déploiements et résultats

Identification *in situ* de solides



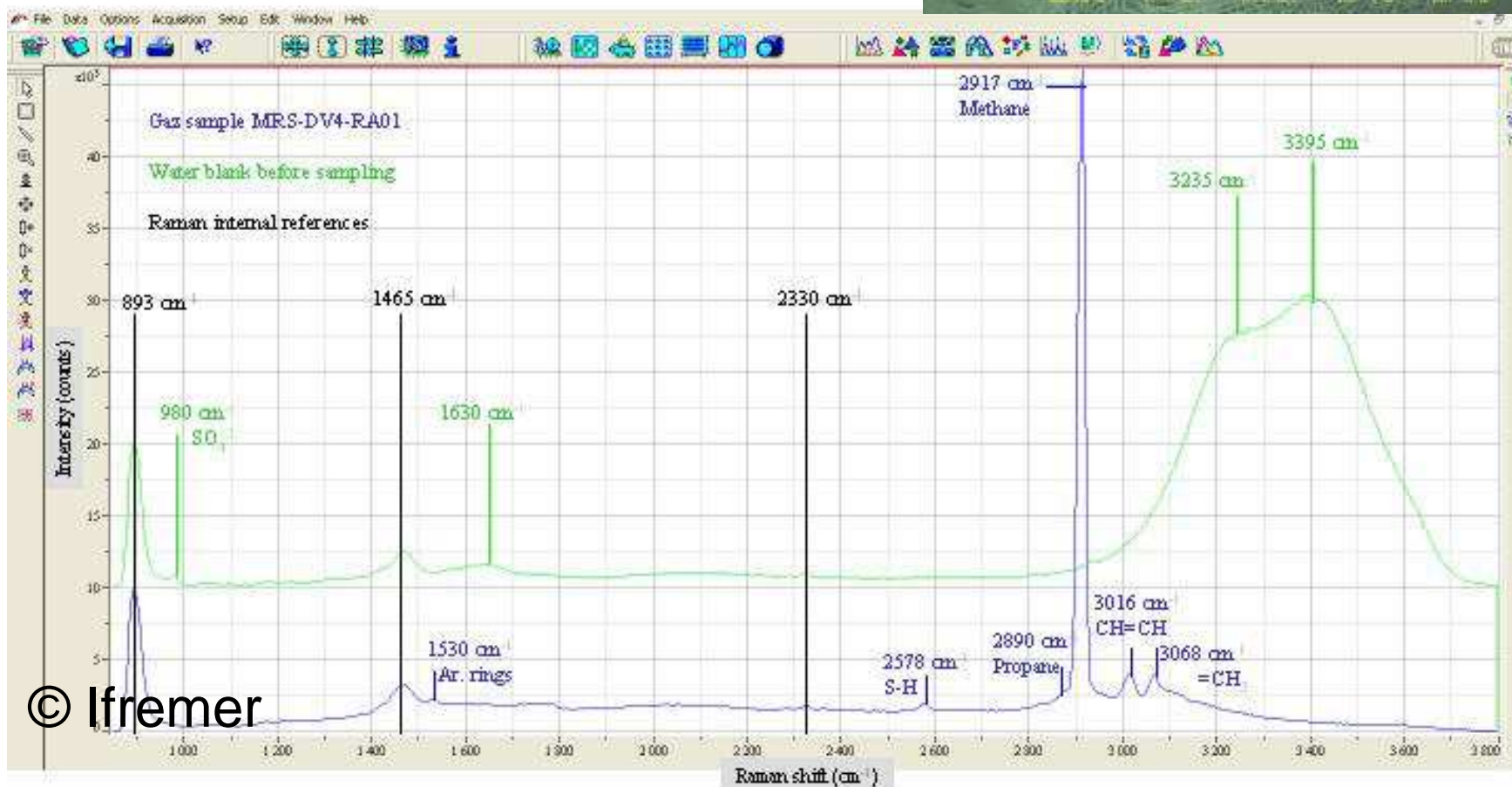
Déploiements et résultats

Identification *in situ* de solides : TVEOP5 2013



Déploiements et résultats

Identification *in situ* de gaz : Marsite 2014



Plasmonique

Discipline tirant profit de l'interaction résonante entre un rayonnement électromagnétique et les électrons libres à l'interface métal / matériau diélectrique

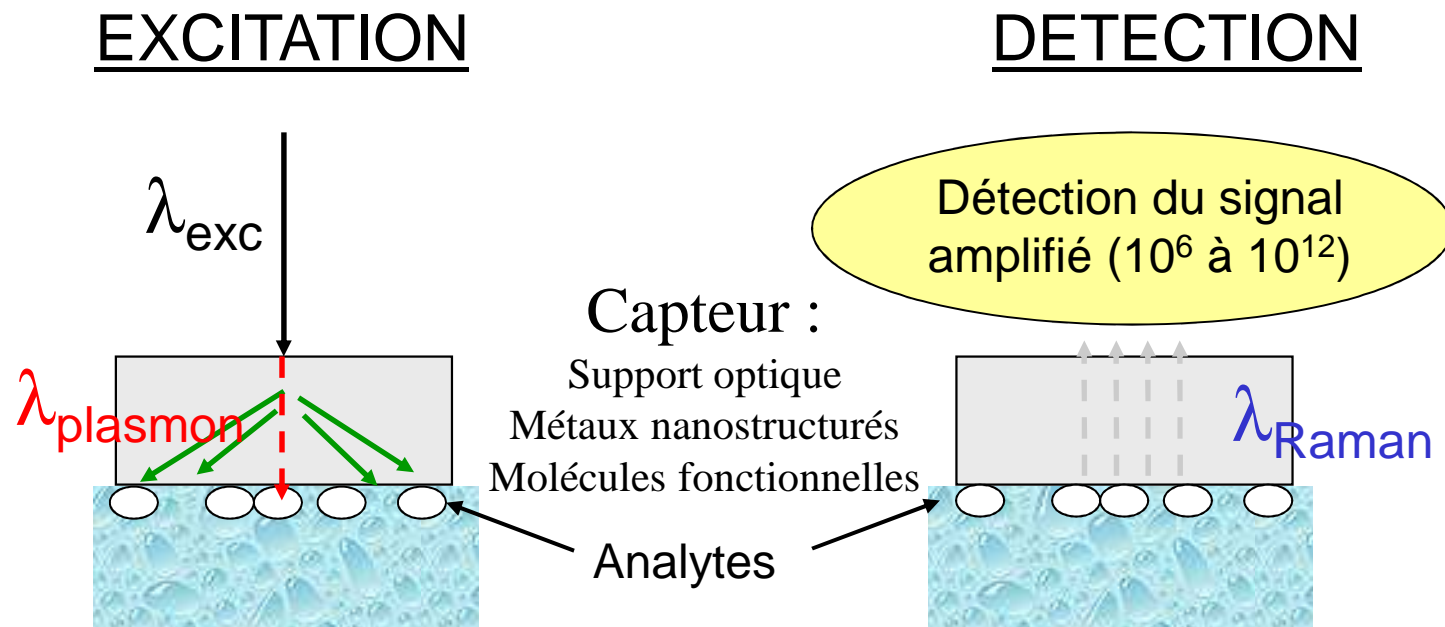


La coupe de Lycurgus conservée au *British Museum*

- coupe romaine
- en verre
- IV^{ème} siècle après J.-C.



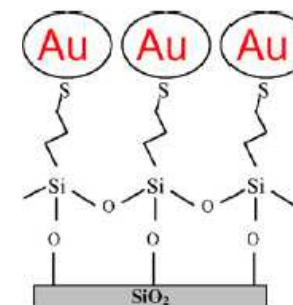
Amplification du signal : SERS



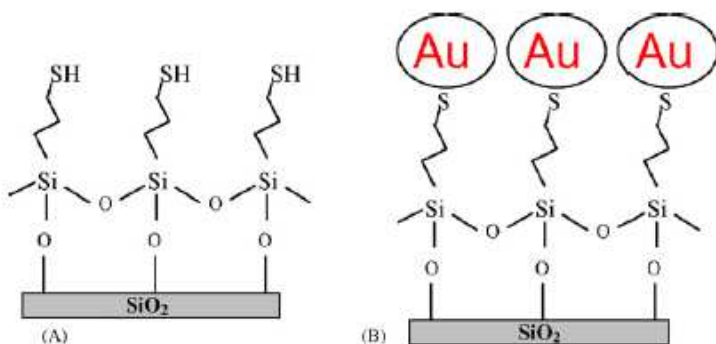
- champ EM local très intense
- transfert d'énergie

Du SERS en milieu marin

- Capteurs reposant sur des colloïdes d'or
 - synthèse
 - caractérisation
 - fonctionnalisation chimique
 - mesures SERS
- Comment réaliser des mesures SERS en milieu marin ?
 - description du système expérimental
 - étapes de validation
 - mesures SERS sur la BPE
- Des mesures *in situ* sur des hydrocarbures
 - détection de naphthalène
 - déploiement de substrats nanolithographiés
- D'autres pistes de développements SERS



Utilisation de colloïdes d'or



Scheme 1. Schematic representation of the SERS substrate fabrication procedure. (A) silanization step and (B) after immersion in gold colloidal suspension.

Fonctionnalisation :

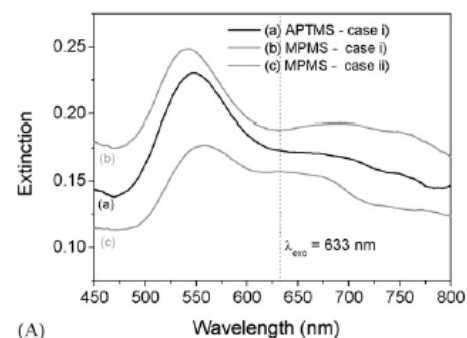
- substrat de quartz,
- silanisation MPMS ou APTMS.

Colloïdes d'or :

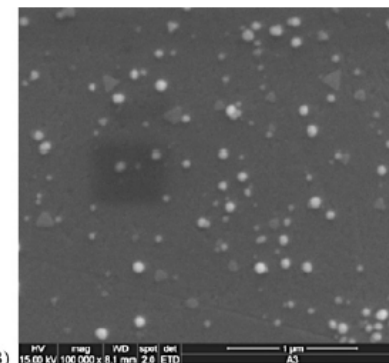
- réduction chimique,
- liés par -SH ou -NH₂.

- Absorption à 550nm,
- Excitation at 633nm,
- Effet du vieillissement,
- Echantillons hétérogènes :

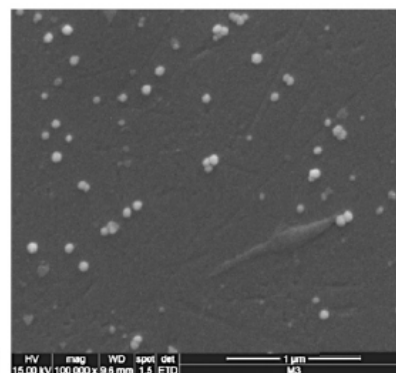
- Densité,
- Aggrégats,
- Hot-spots.



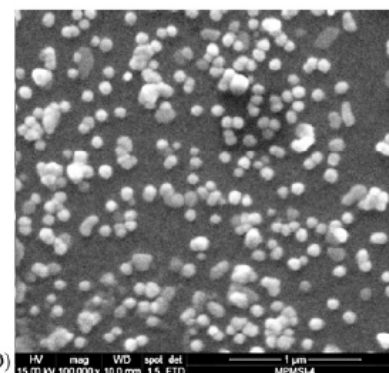
(A)



(B)



(C)

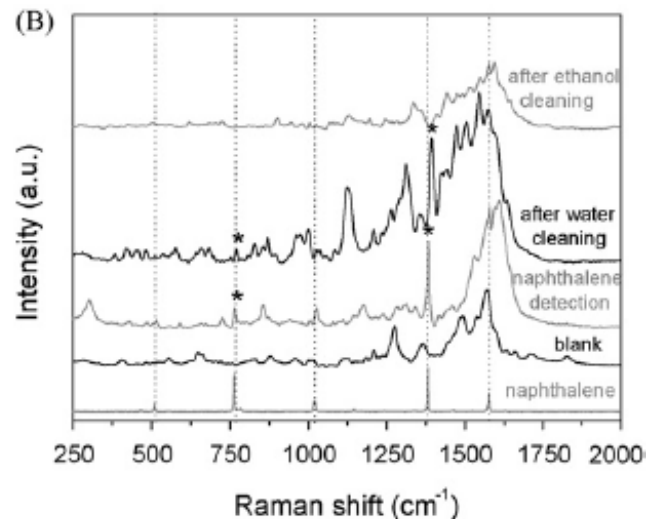
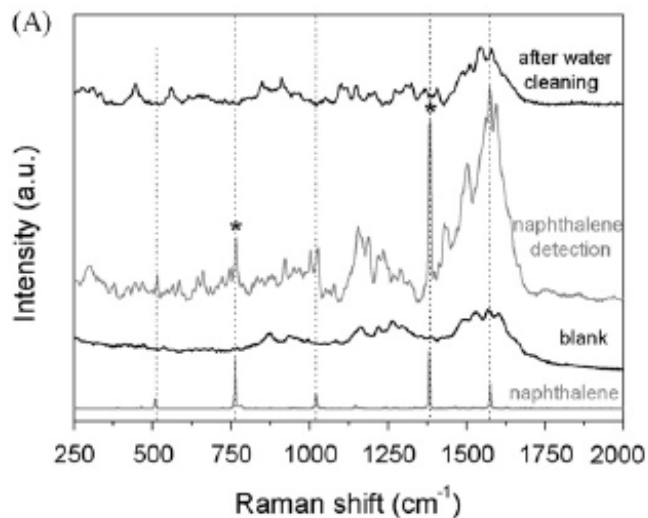


(D)

O.Péron, E.Rinnert, M.Lehaitre,

P.Crassous and C.Compère. Talanta, 79, 199-204, 2009.

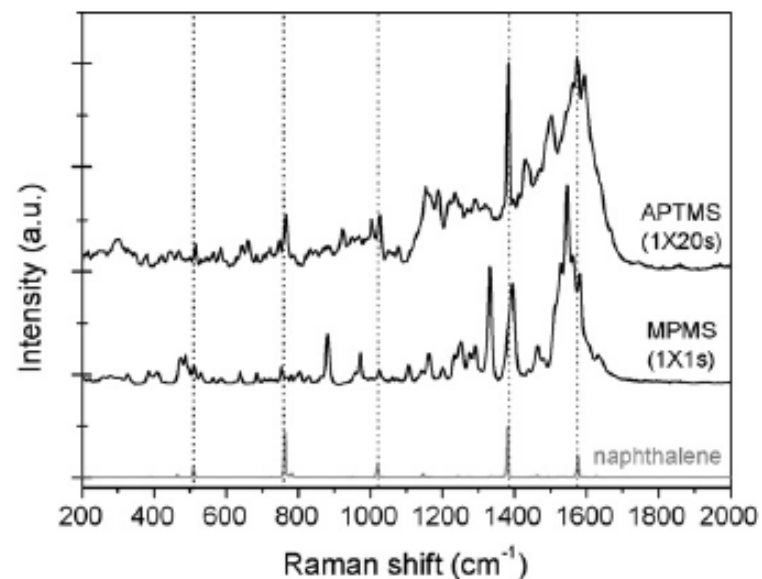
Fonctionnalisation



(A) APTMS :
Rinçage à l'eau

(B) MPMS :
Ethanol

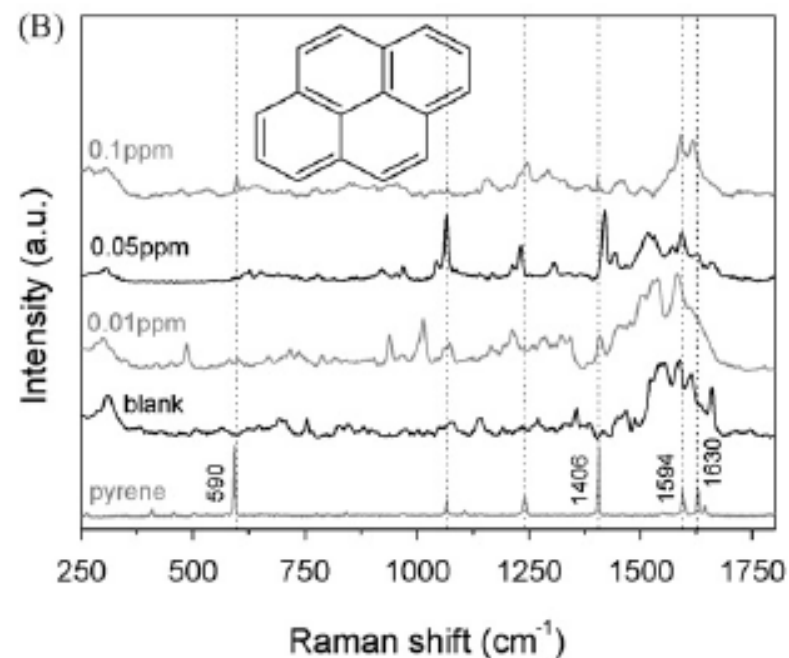
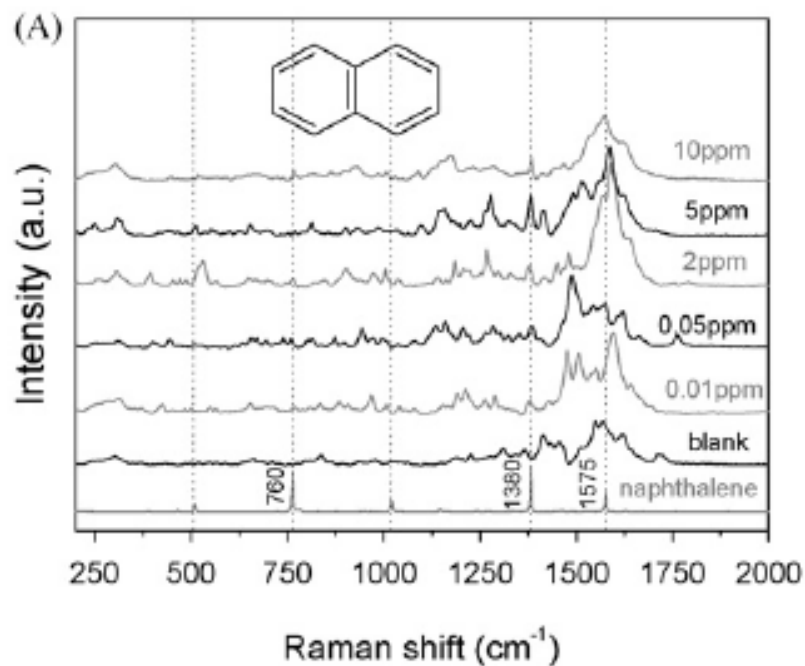
Meilleur effet de pré-
concentration avec MPMS



O.Péron, E.Rinnert, M.Lehaitre,

P.Crassous and C.Compère. Talanta, 79, 199-204, 2009.

Détection SERS de naphthalène



- LOD de 10 ppb pour Naphthalene et Pyrène,
- Exaltation de bandes Raman,
- Signaux intenses du blanc.

O.Péron, E.Rinnert, M.Lehaitre,

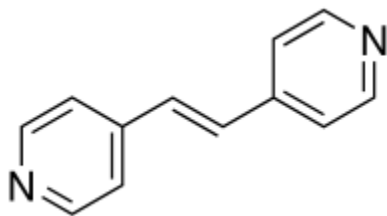
P.Crassous and C.Compère. *Talanta*, 79, 199-204, 2009.

DISCOTEC - 2009



Mesures SERS *in situ* de BPE

Molécule sonde : BPE, *trans*-1,2-Bis(4-Pyridil)Ethylene



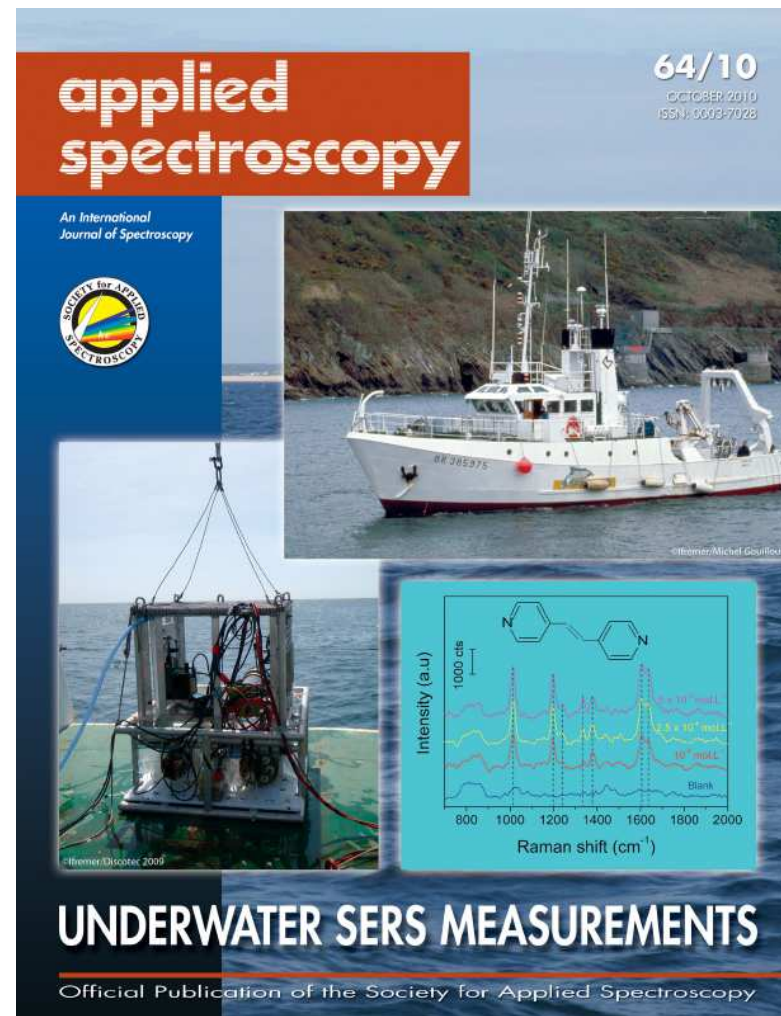
Navire : Thalia, Ifremer, 25m, équipage : 6, scientifiques : 6

Sud Bretagne, jusqu'à 20 m de profondeur

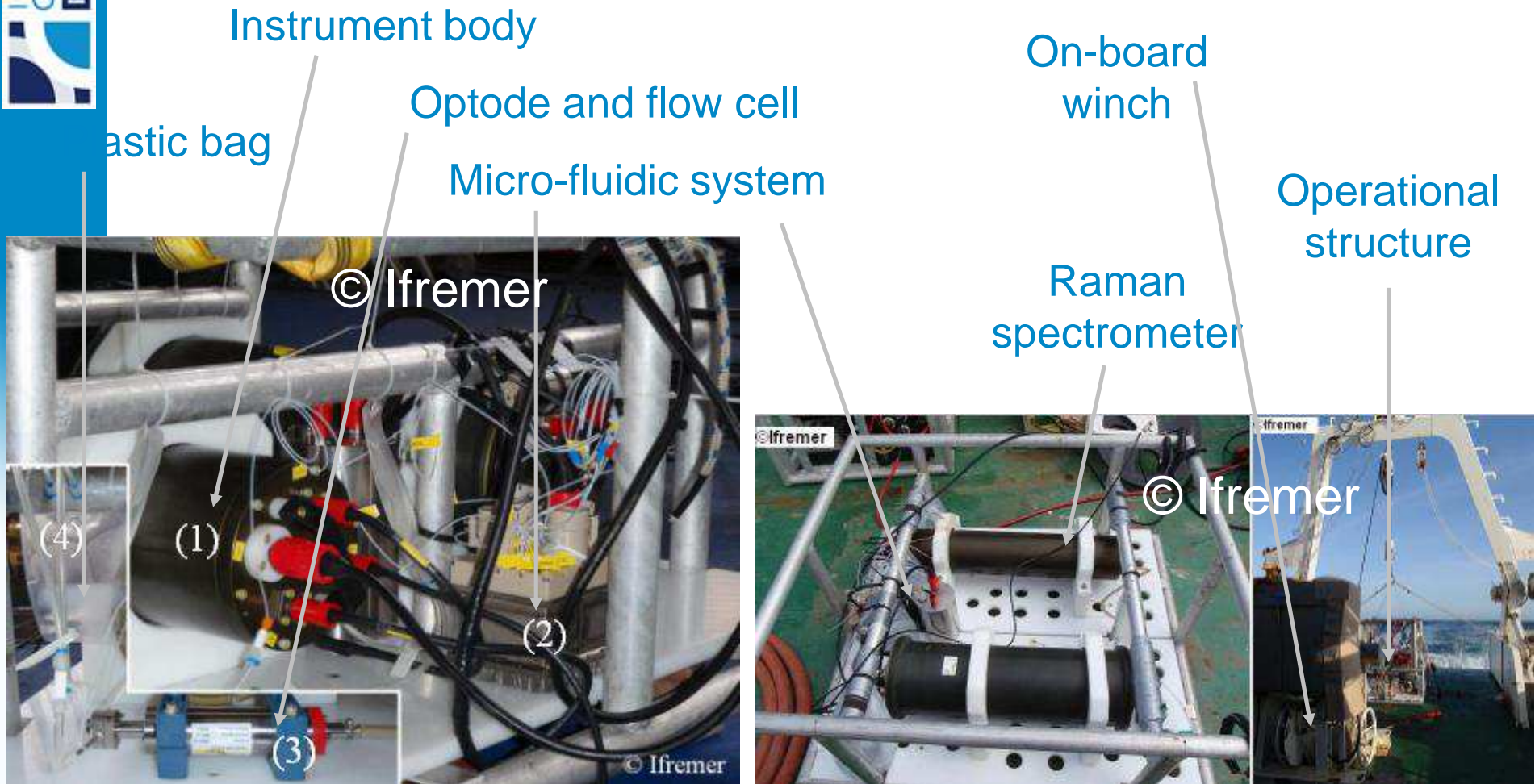
Printemps 2009

O.Péron, E.Rinnert, F.Colas, M.Lehaitre and C.Compère.

Applied Spectroscopy, 64(10), 1086-1093, 2010.



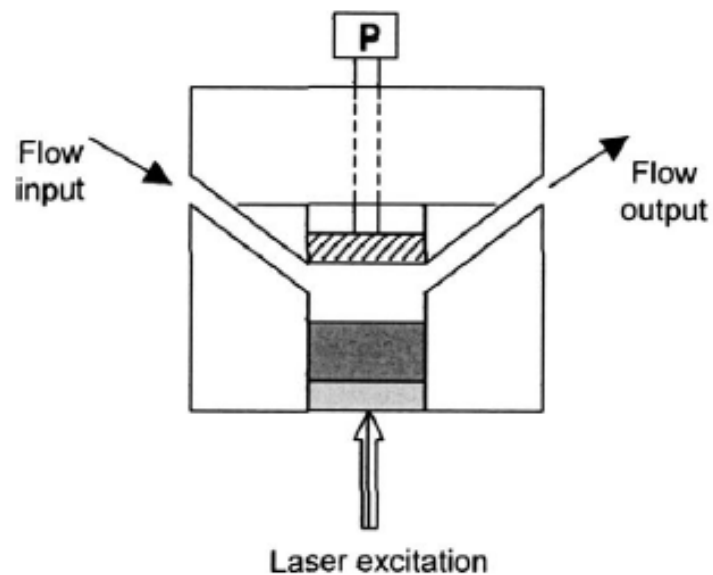
L'équipement



O.Péron, E.Rinnert, F.Colas, M.Lehaitre and C.Compère.

Applied Spectroscopy, 64(10), 1086-1093, 2010.

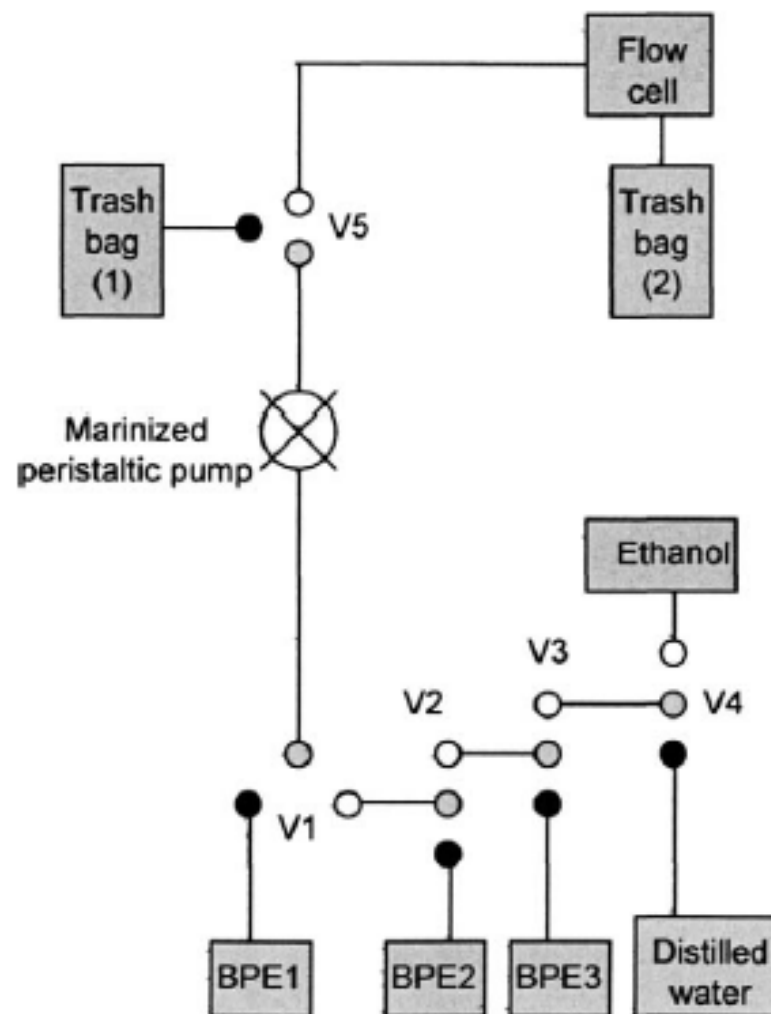
Schéma fluïdique



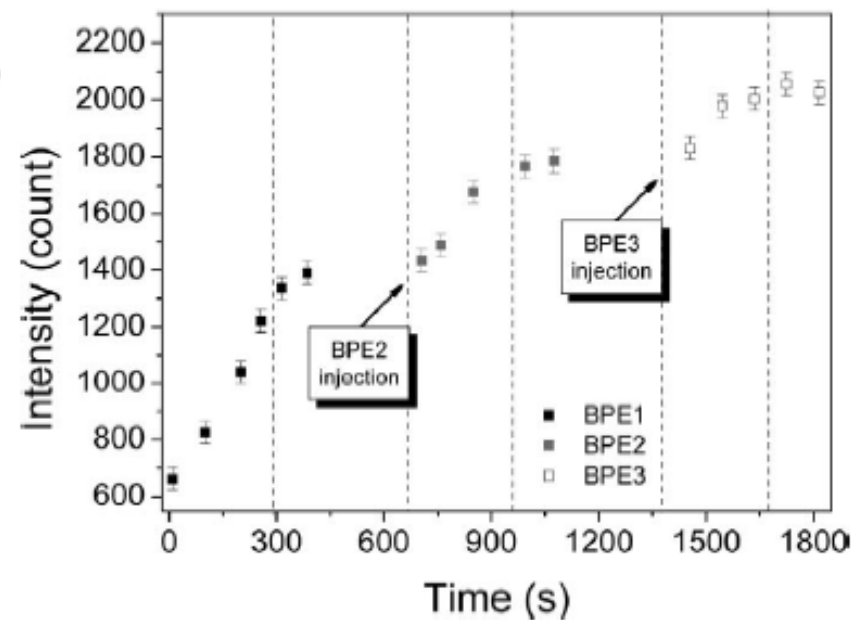
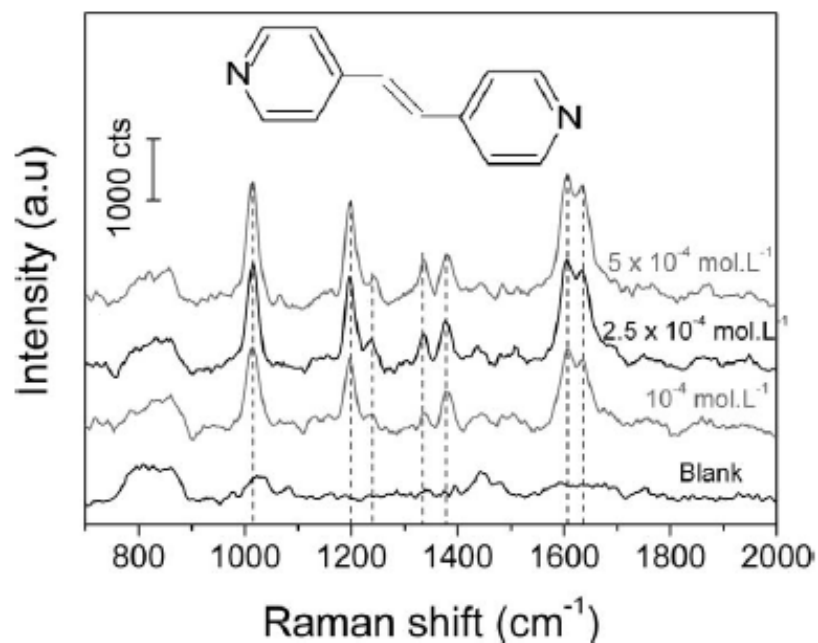
BPE1: $10^{-4}M$

BPE2: $2.5 \times 10^{-4}M$

BPE3: $5 \times 10^{-4}M$

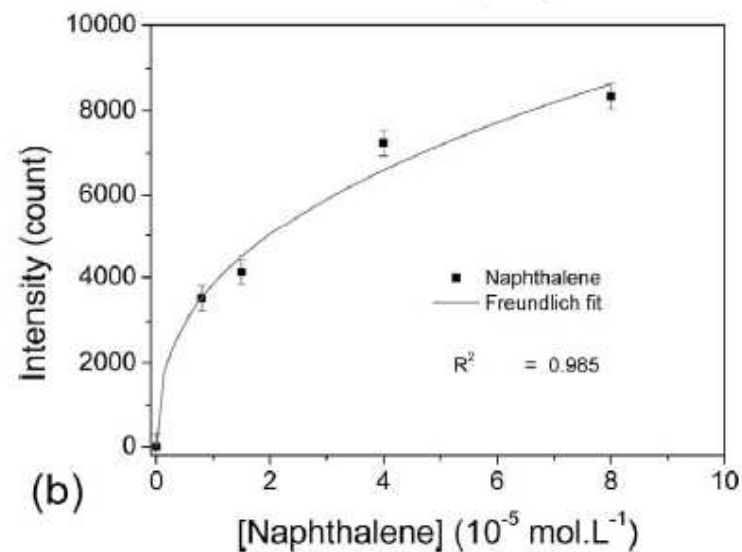
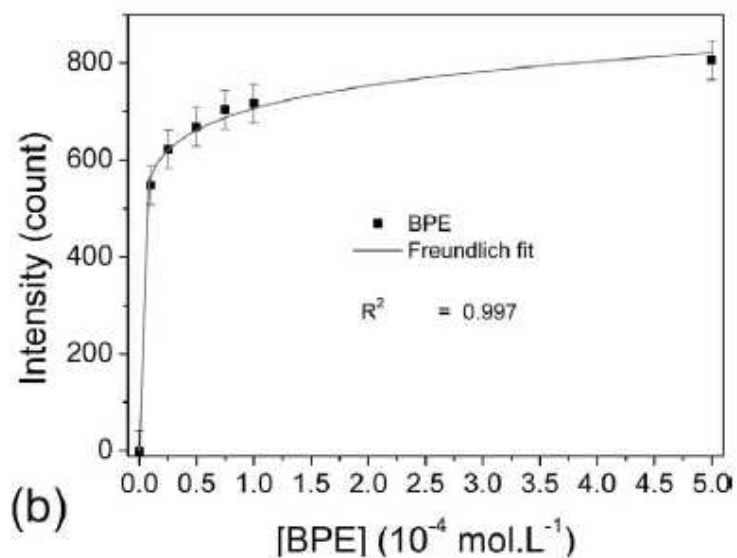
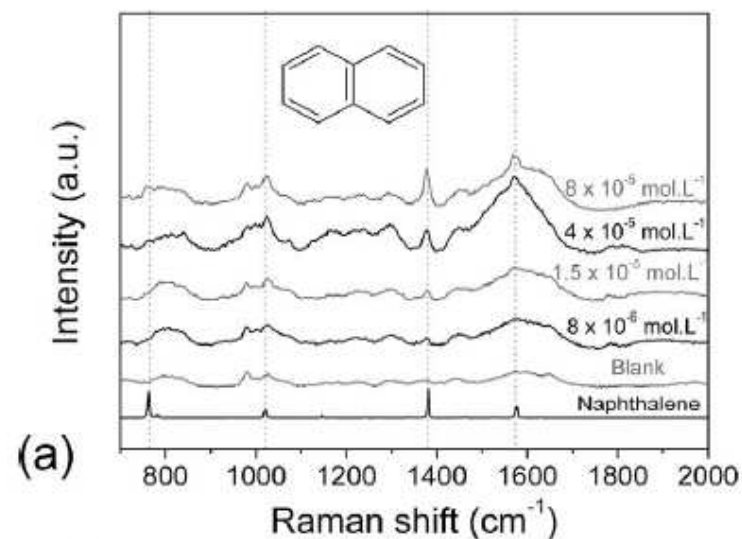
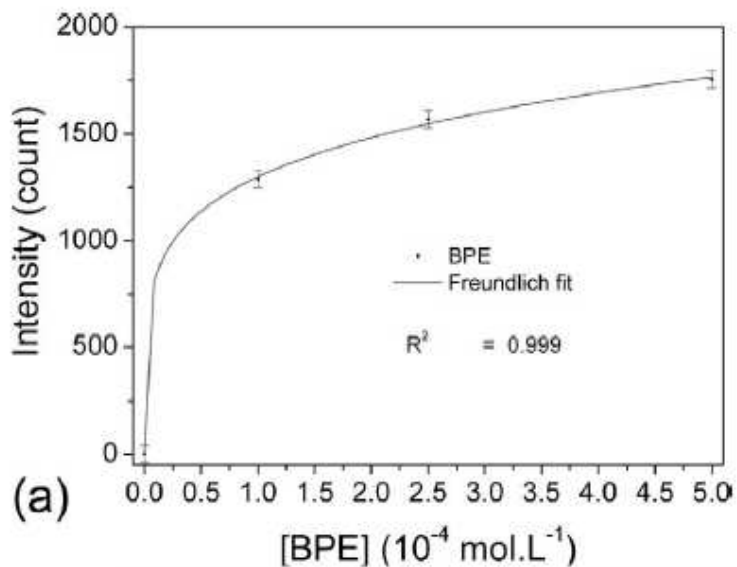


Mesures SERS de BPE



O.Péron, E.Rinnert, F.Colas, M.Lehaitre and C.Compère.
Applied Spectroscopy, 64(10), 1086-1093, 2010.

Exploitation des spectres



O.Péron, E.Rinnert, F.Colas, M.Lehaitre and C.Compère.

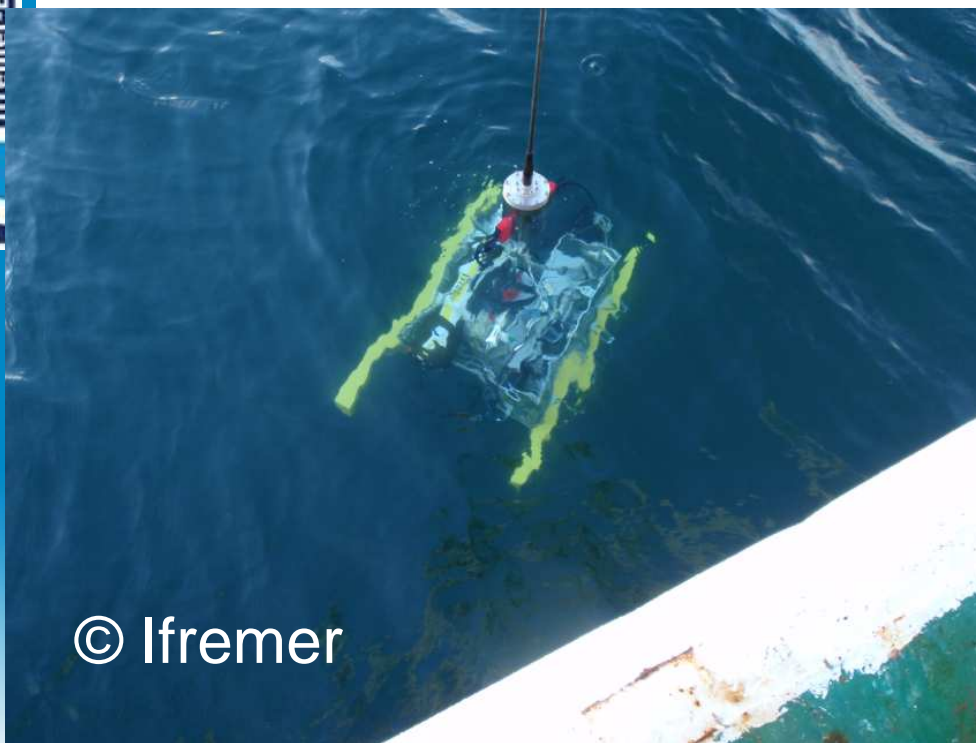
Applied Spectroscopy, 64(10), 1086-1093, 2010.

RAMDEEP - 2010

Brest – Ouessant



Mesures *in situ* d'hydrocarbures



© Ifremer

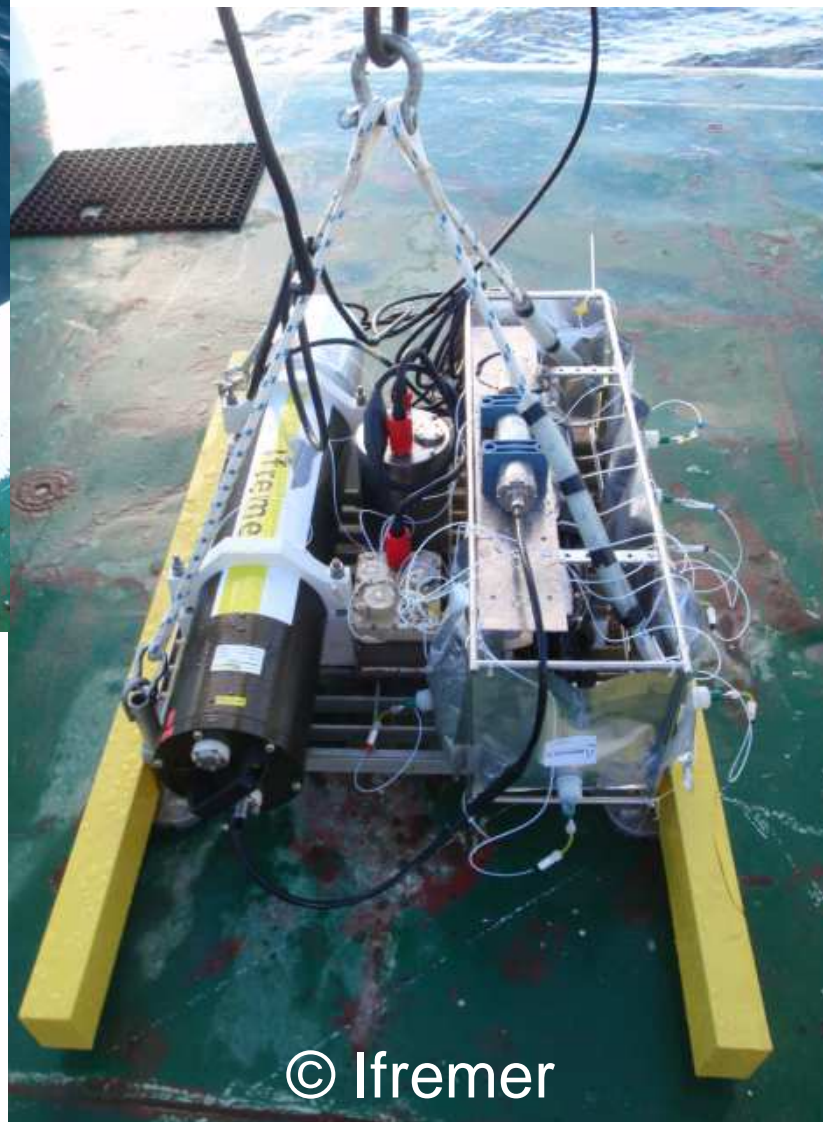
Molécules :

Naphthalene / Thio-naphthalene

Navire : Thalia, Ifremer, 25m,
équipage : 6, Scientifiques : 6

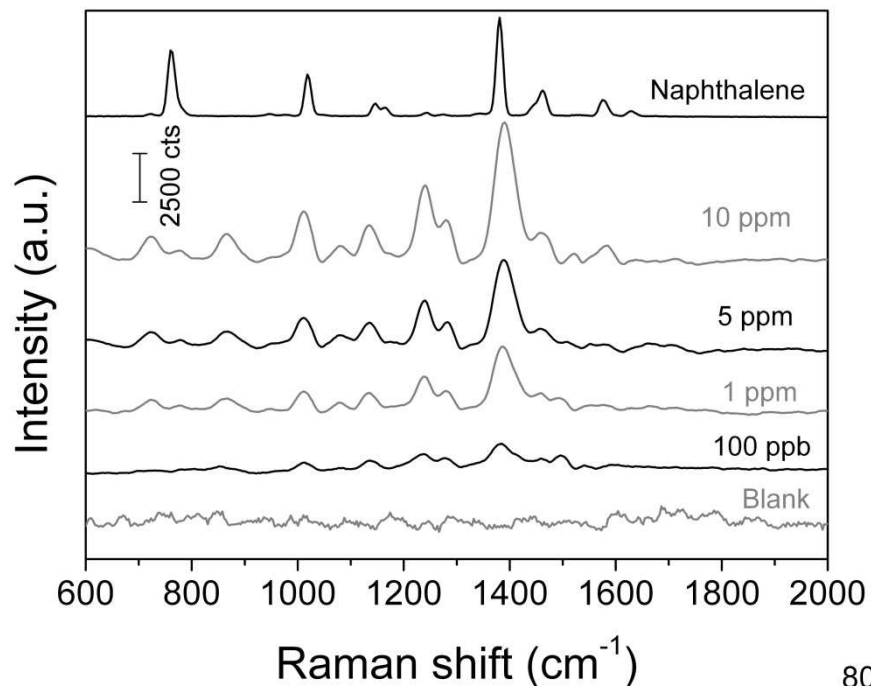
Mer d'Iroise, jusqu'à 95m de
profondeur

Printemps, 2010

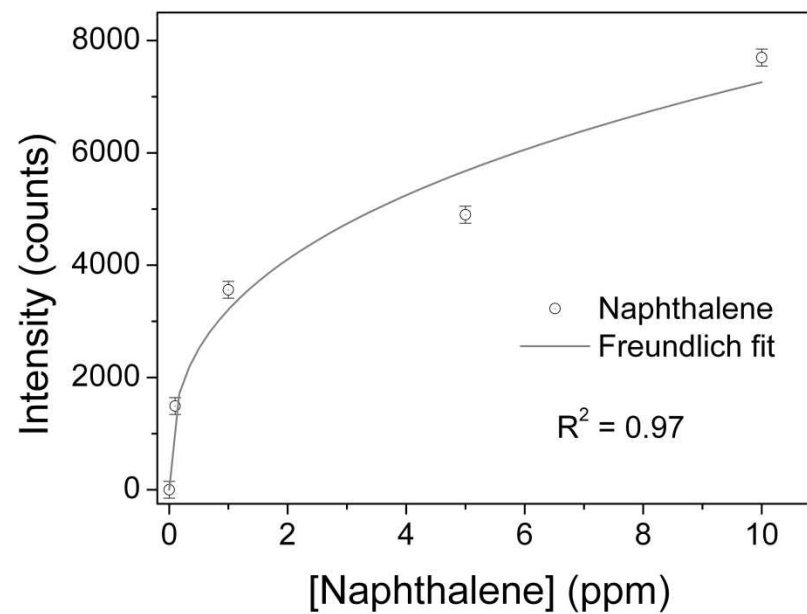


© Ifremer

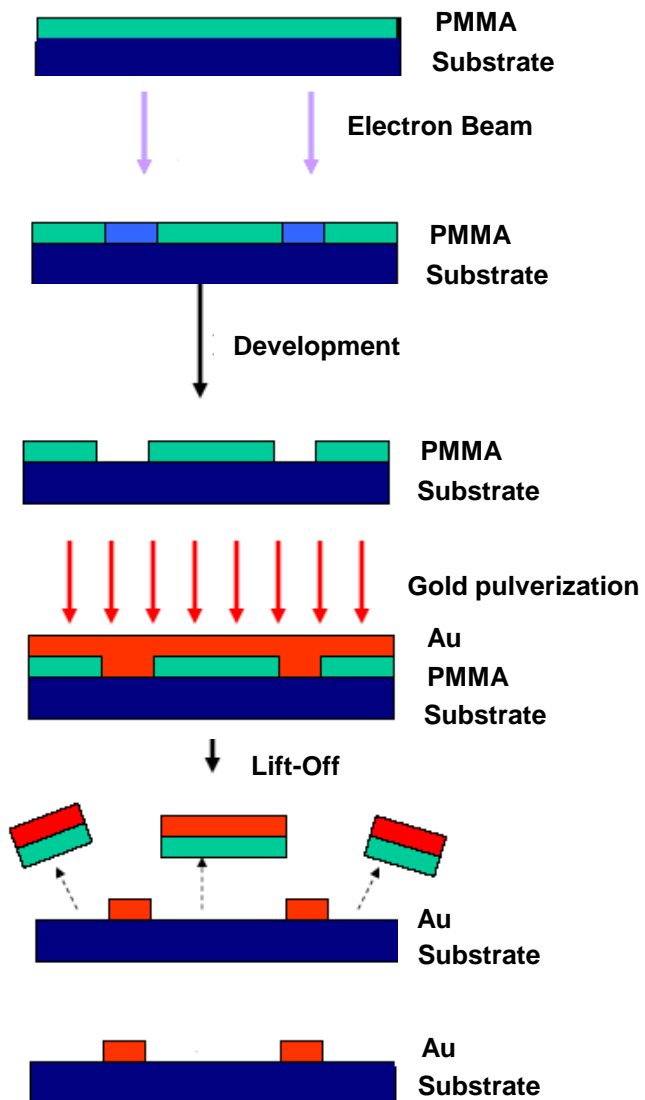
Les spectres



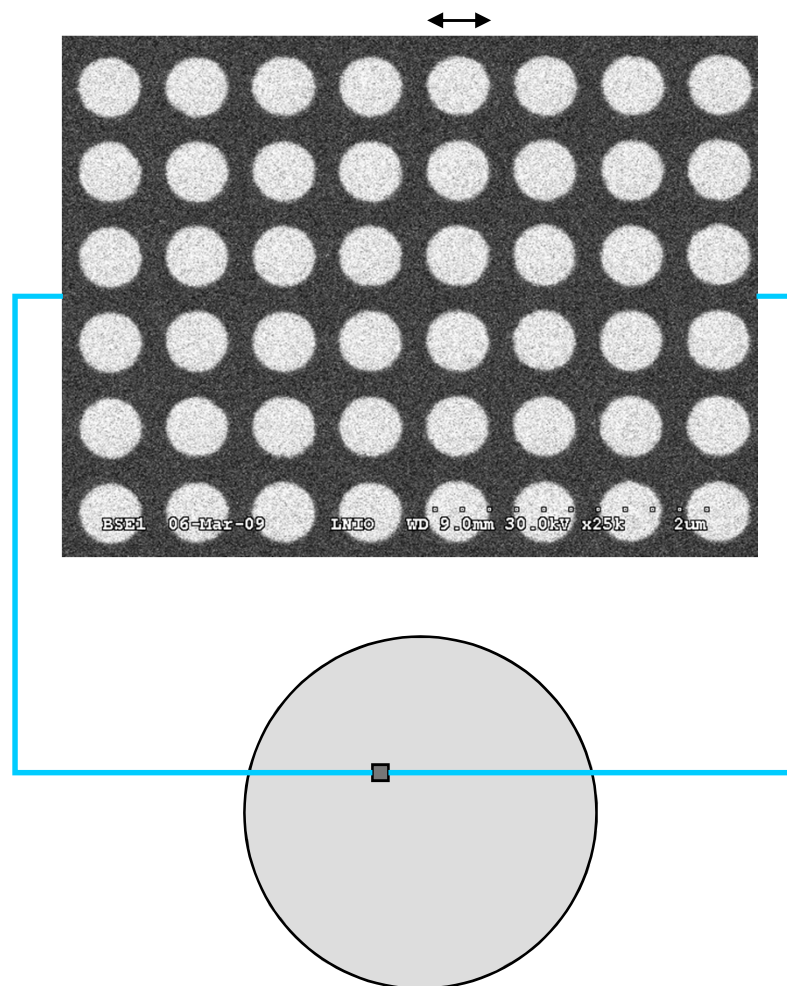
LoD: 100ppb



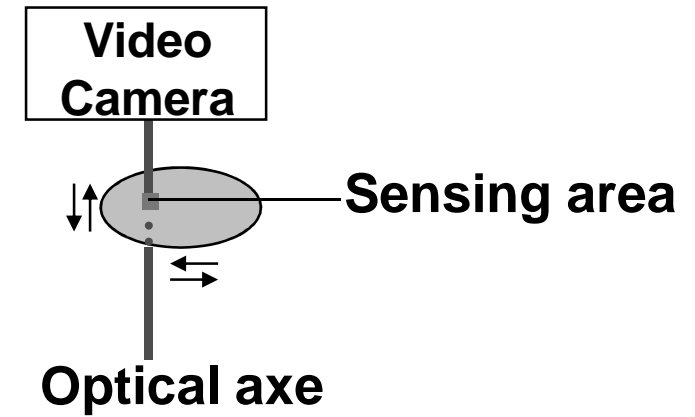
Capteurs nanolithographiés



170nm



Un positionnement du substrat délicat

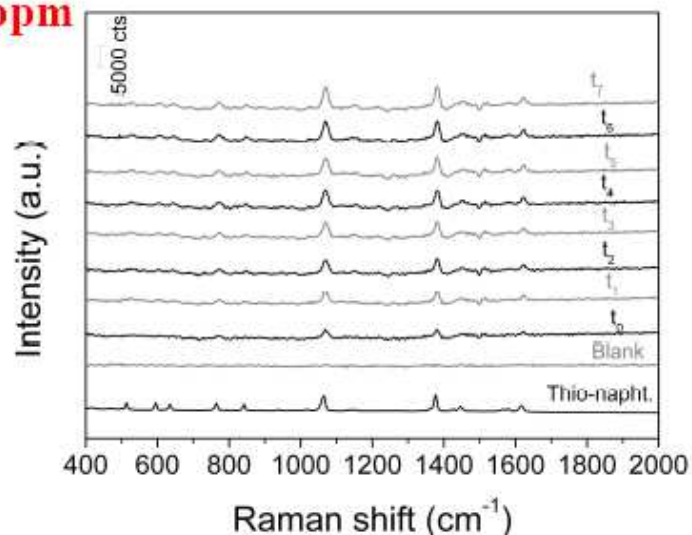


Acquisition of spectra
on the onboard lab

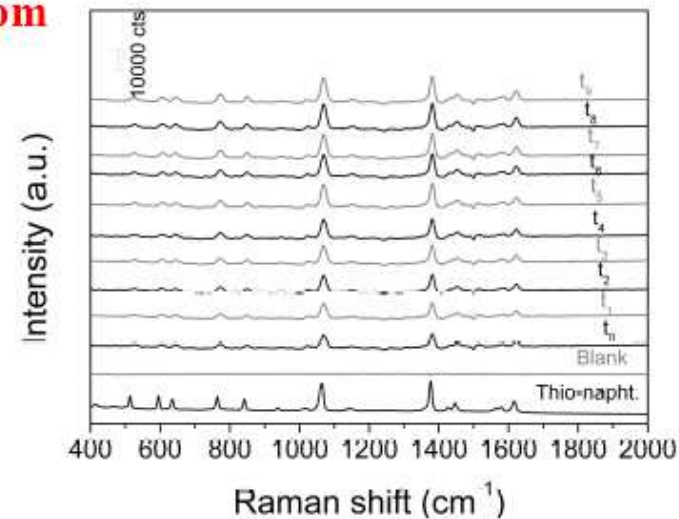


Mesures *in situ* de thio-naphtalène

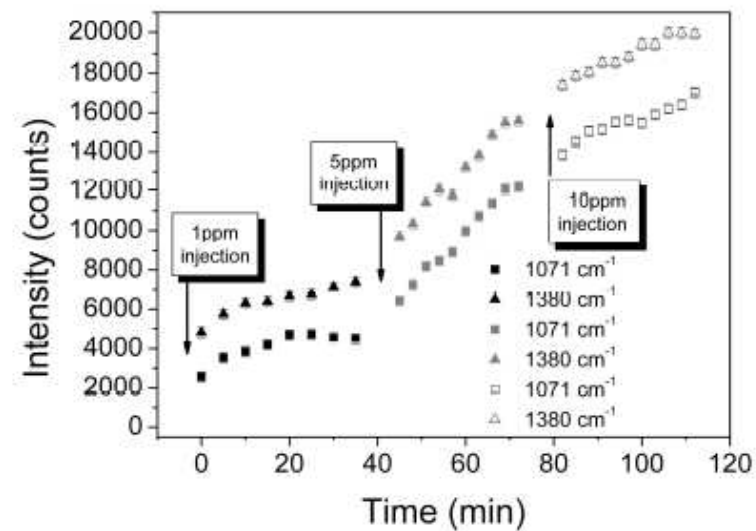
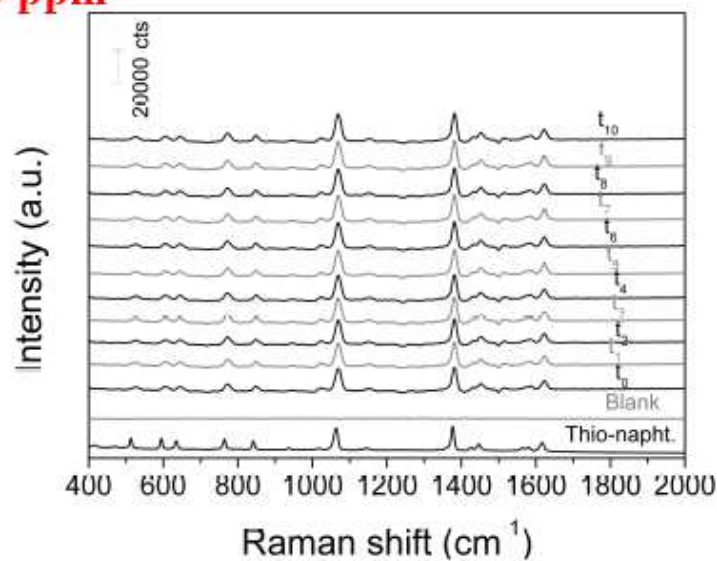
1 ppm



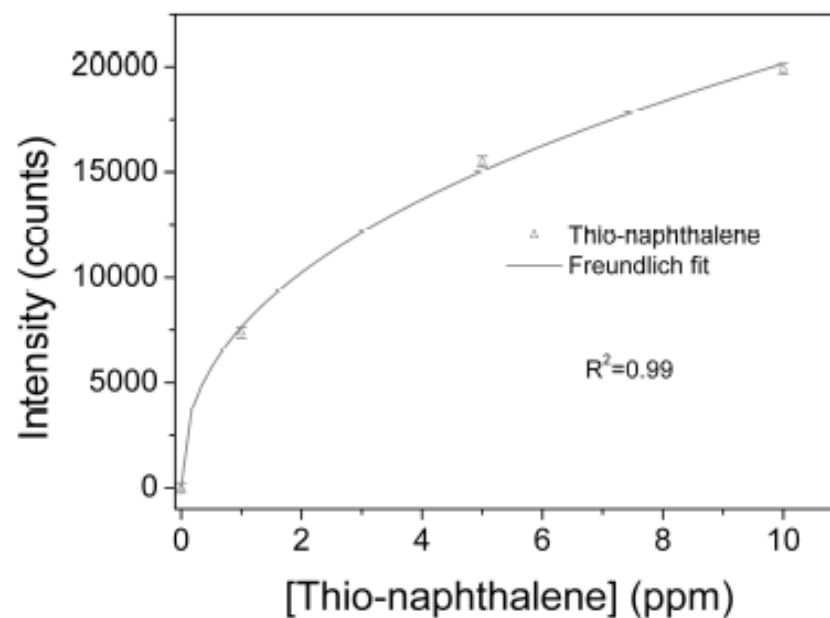
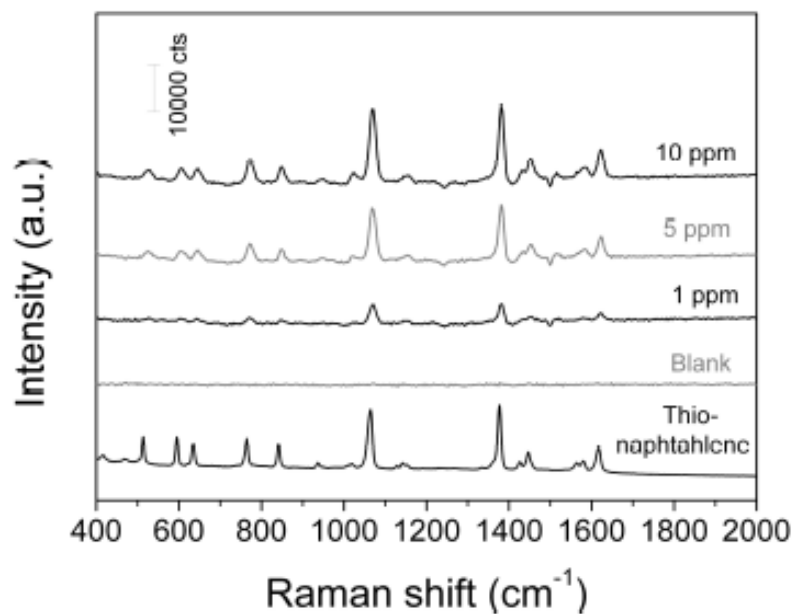
5 ppm



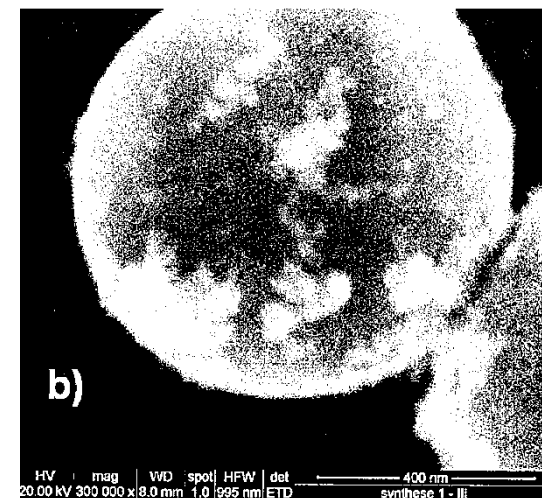
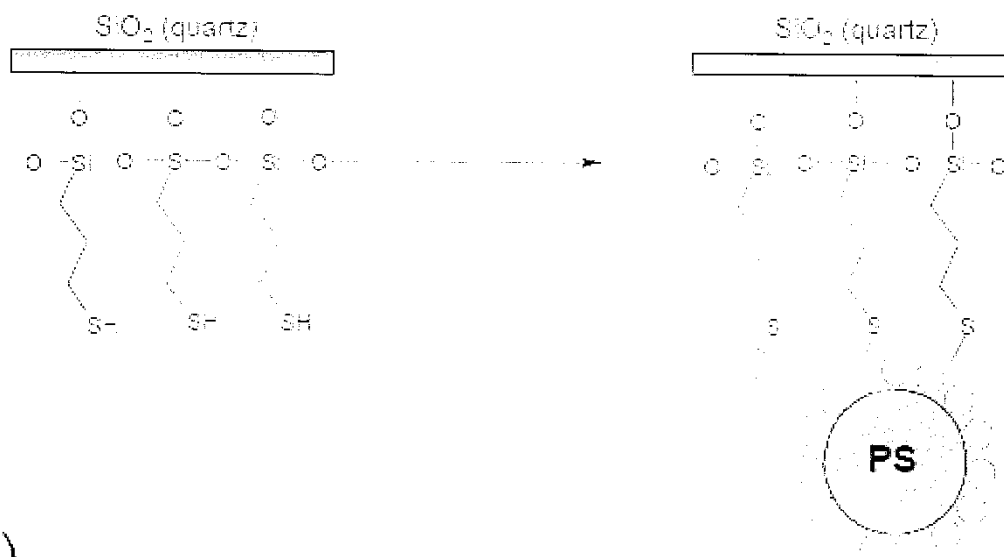
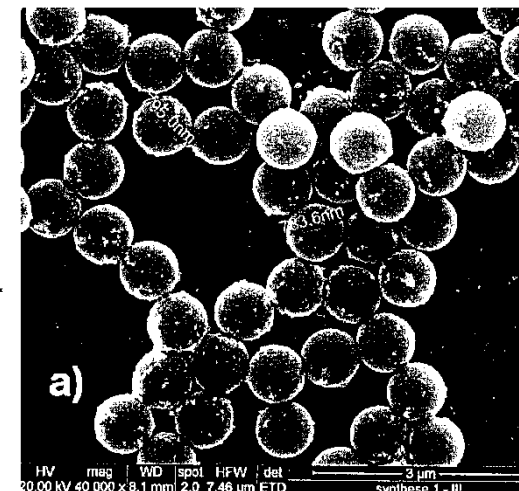
10 ppm



Mesures *in situ* de thio-naphtalène

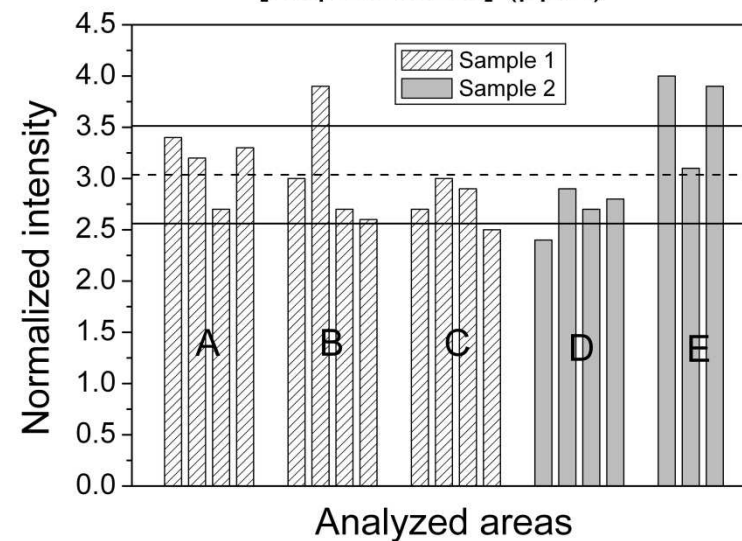
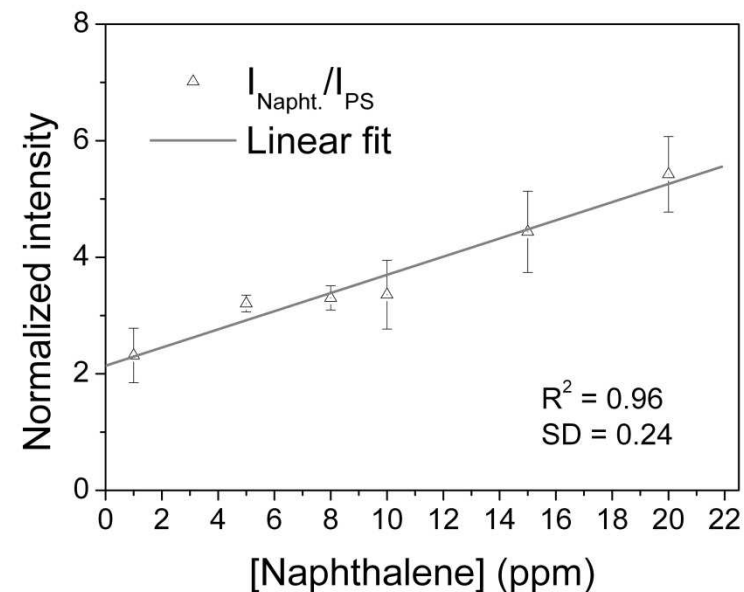
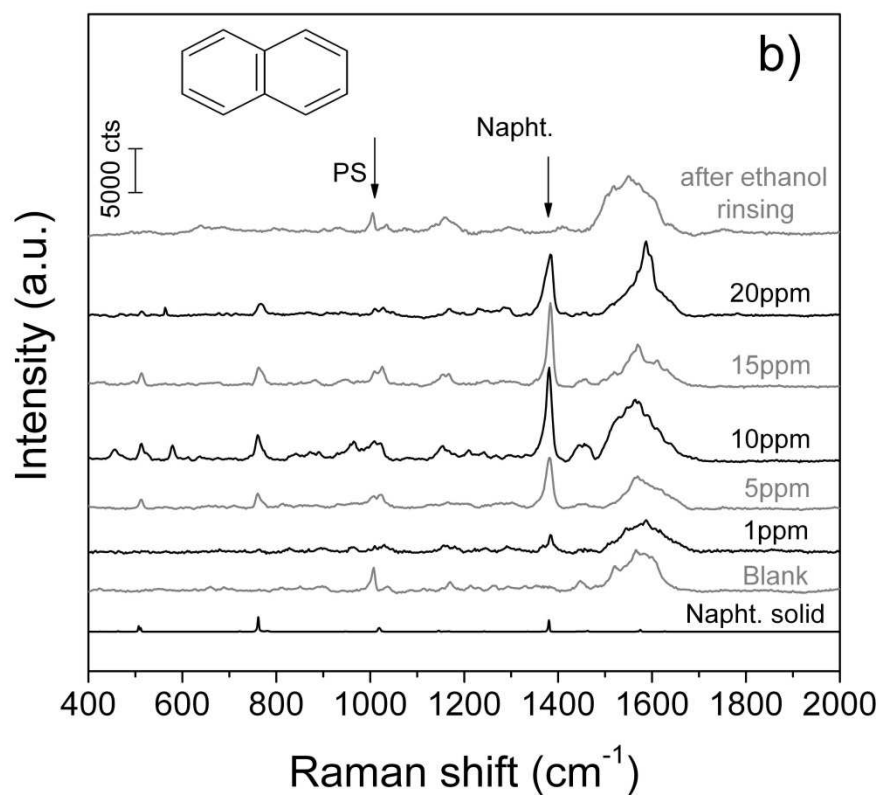


Des analyses quantitatives



O.Péron, E.Rinnert, T.Toury, M.Lamy de la Chapelle and C.Compère. *The Analyst*, 136(5), 1018, 2011.

Des analyses quantitatives



O.Péron, E.Rinnert, T.Toury, M.Lamy de la Chapelle and C.Compère. *The Analyst*, 136(5), 1018, 2011.

Problématiques SERS

- Reproductibilité
 - Techniques EBL, nano-imprint, ...
- Exaltation
 - Maîtriser les structures exaltantes
- Pré-concentration et sélectivité
 - Recours aux anticorps
 - Sels de diazonium

Le projet ANR REMANTAS

E.Rinnert
J.Moreau
F.Colas
M.Tardivel

- Identification et quantification de composés organiques dissous par effet SERS
- Collaboration BRGM / Cedre / U. Paris 13 / U. Technologie de Troyes / Horiba Jobin Yvon



C.Berho
S.Betelu
I.Ignitiadis



T.Toury
J.Ibrahim



S.Le Floch
S.Chataing
J.Guyomarc'h



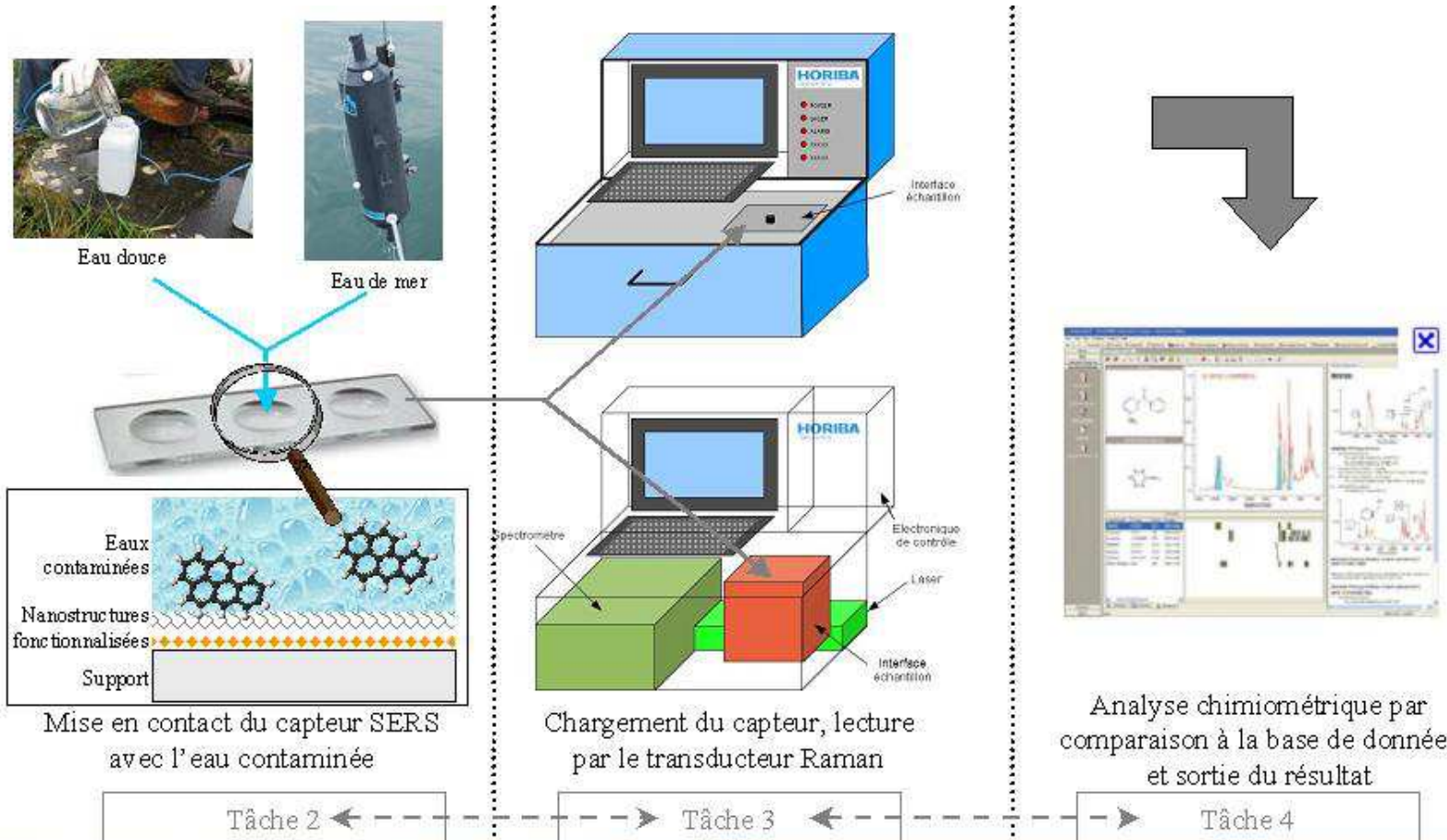
S.Vergnole
C.David
E.Froigneux



M.Lamy de la Chapelle
I.Tijunelyte
N.Lidgi-Guigui



Le projet ANR REMANTAS

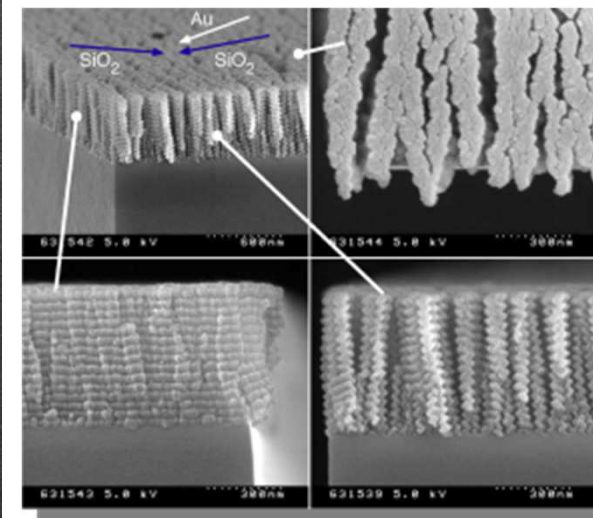


Le projet ANR REMANTAS

Famille	Composés	Limite de détection visée en µg/L
HAP	Naphtalène	2,4*
	Fluoranthène	0,1*
	Benzo[a]pyrène	0,05*
Solvants chlorés	Chloroéthylène	10**
	1,2 dichloroéthane	10*
	Trichlorométhane	2,5*
BTEX	Benzène	10*
	Toluène	74**
	Ethylbenzène	65***
	Xylène	1**

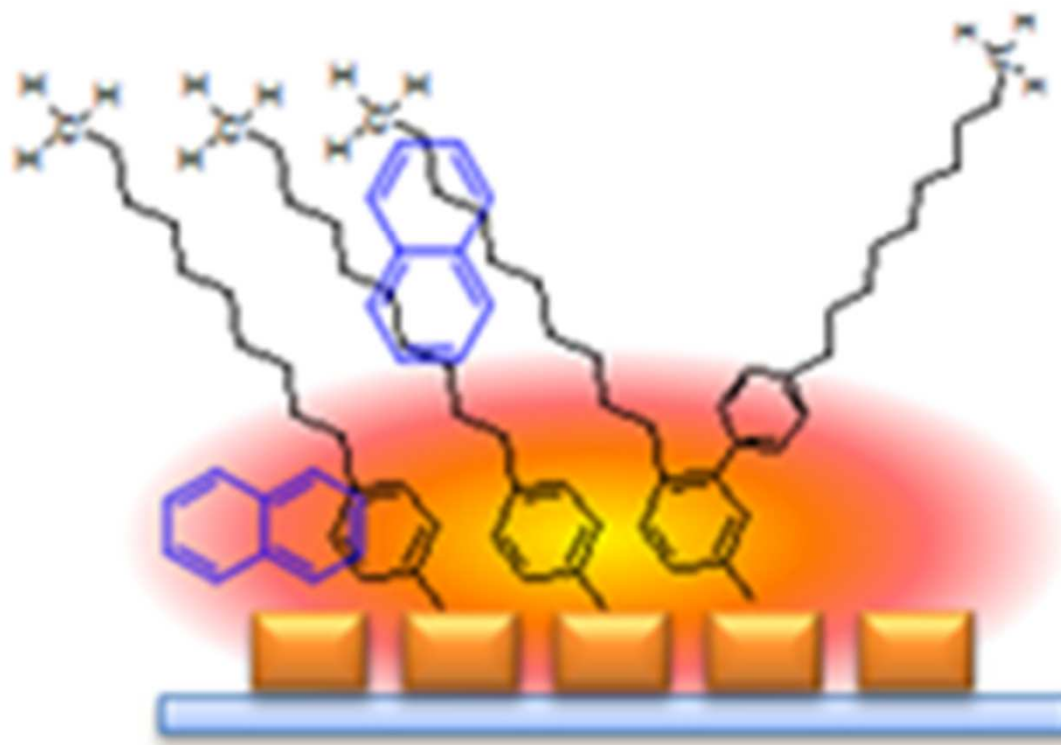
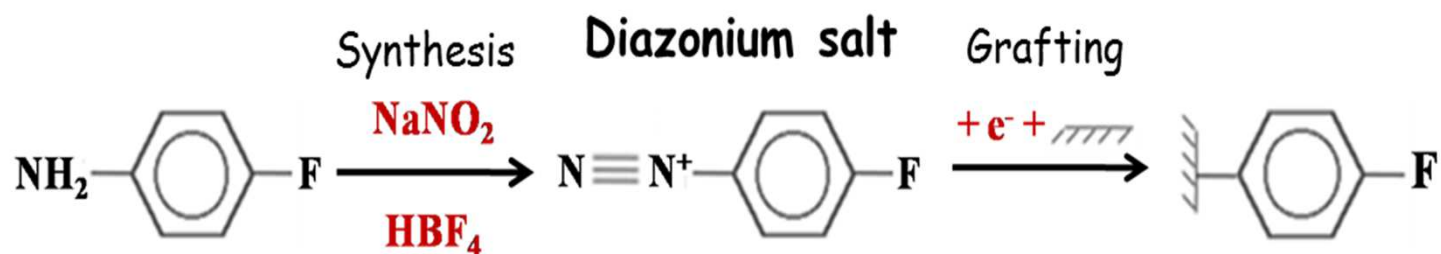
Le projet ANR REMANTAS

Le capteur SERS

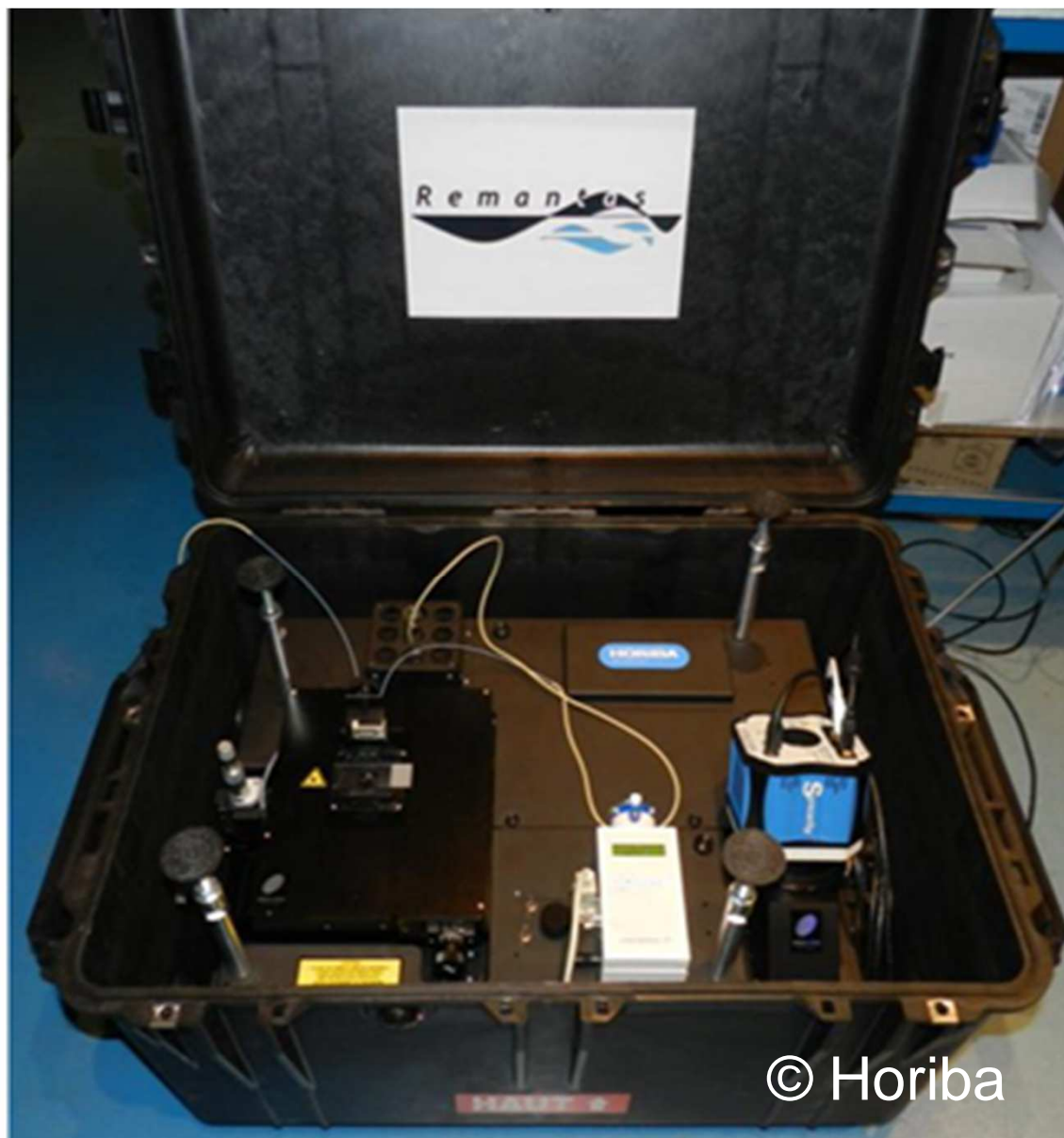


Le projet ANR REMANTAS

Le capteur SERS

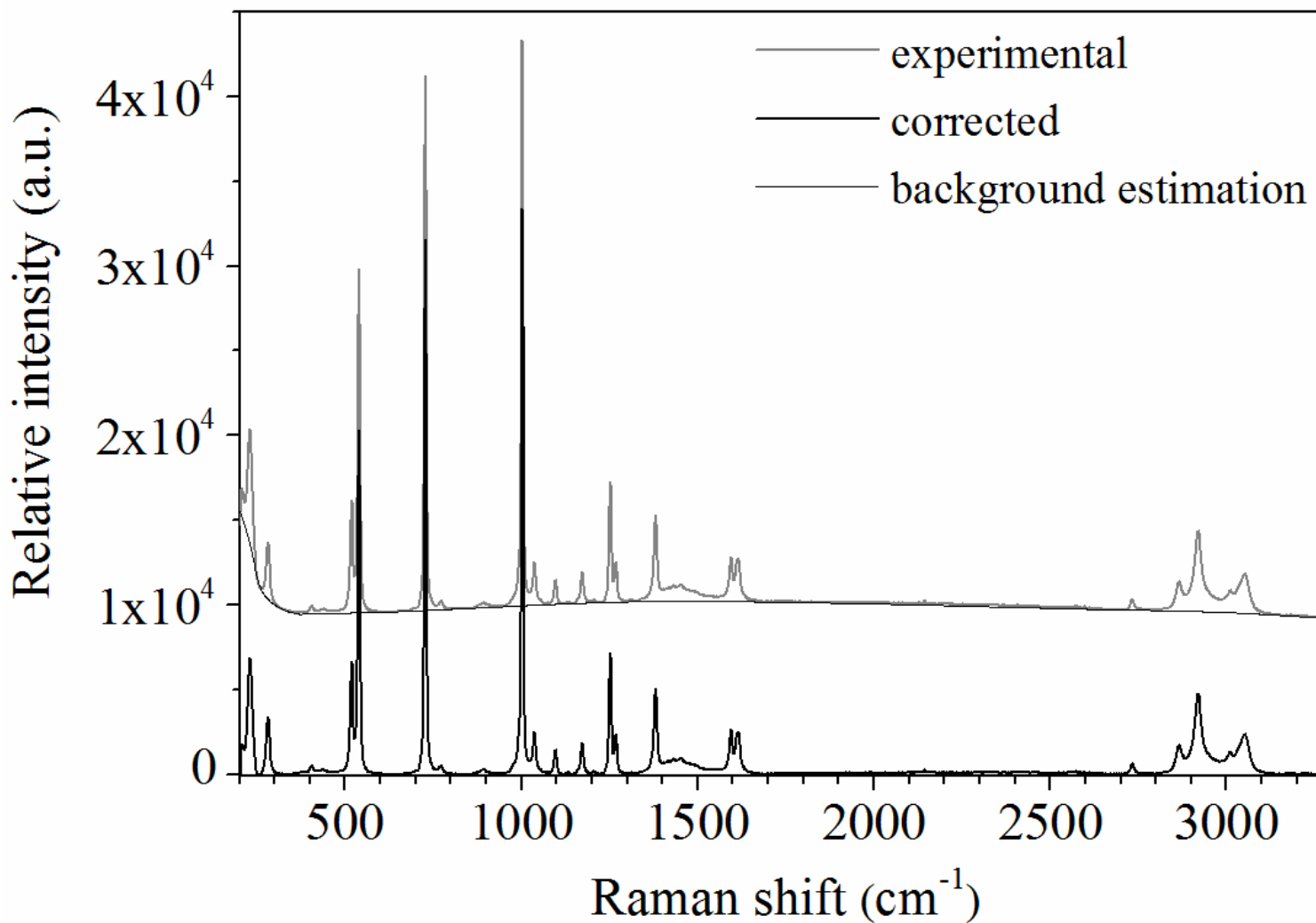


Le projet ANR REMANTAS

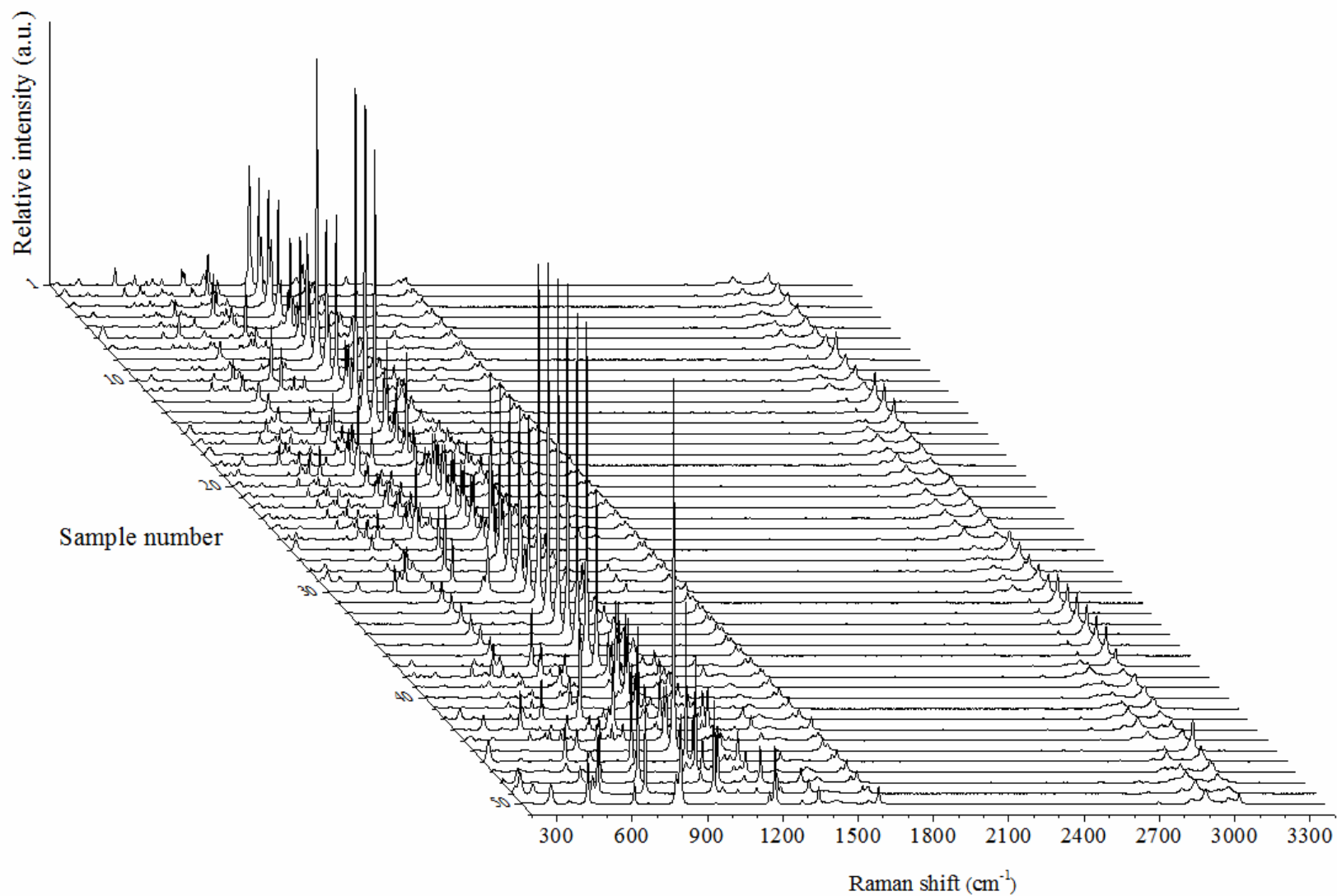


© Horiba

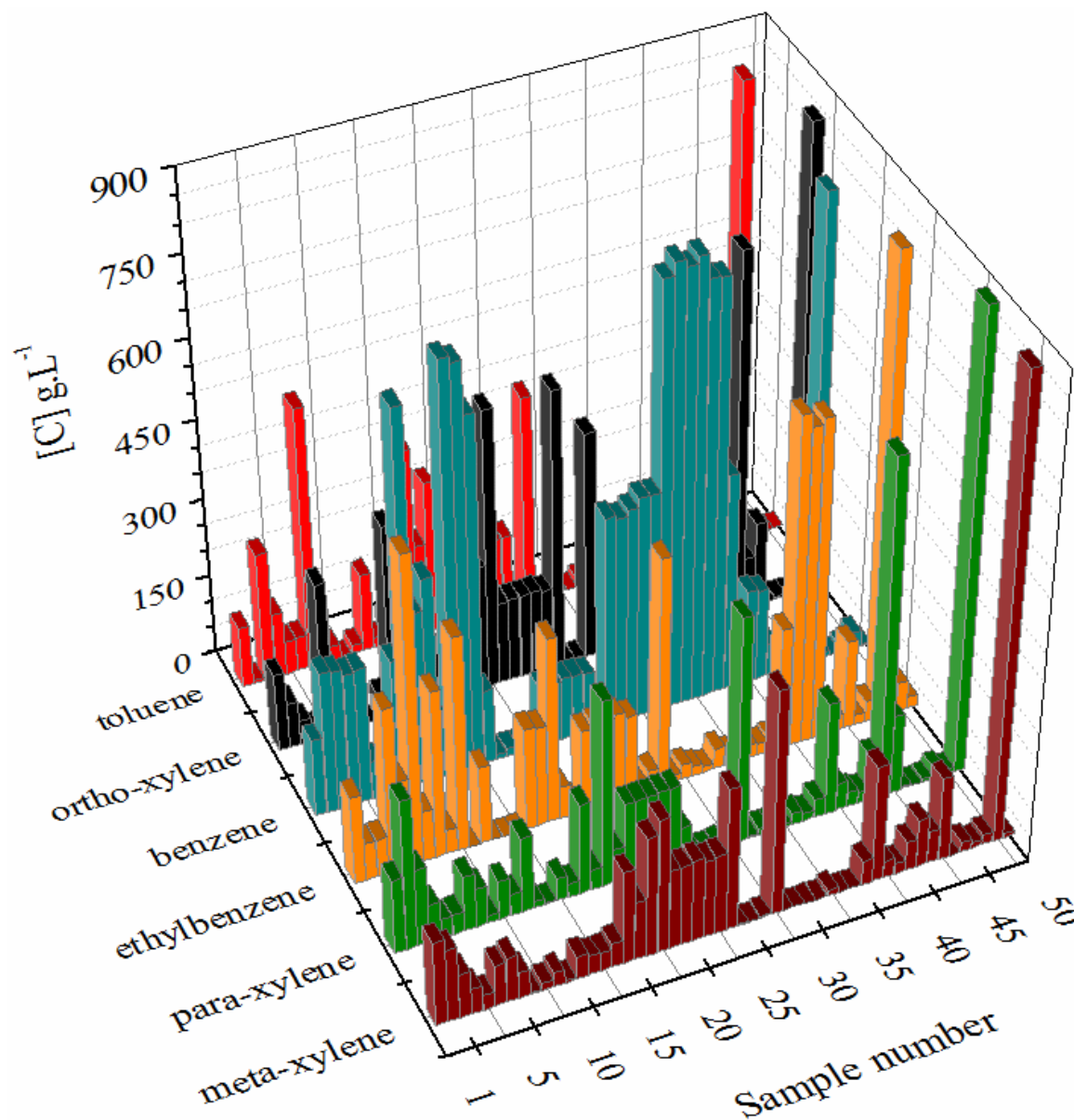
Le projet ANR REMANTAS



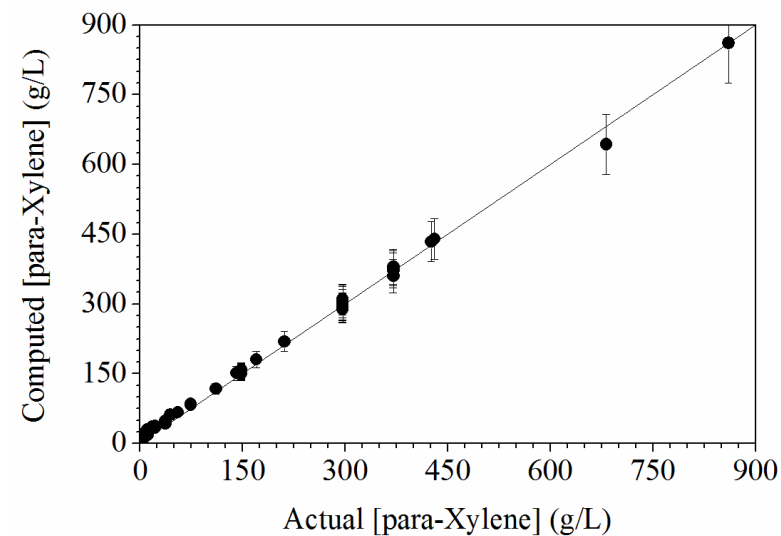
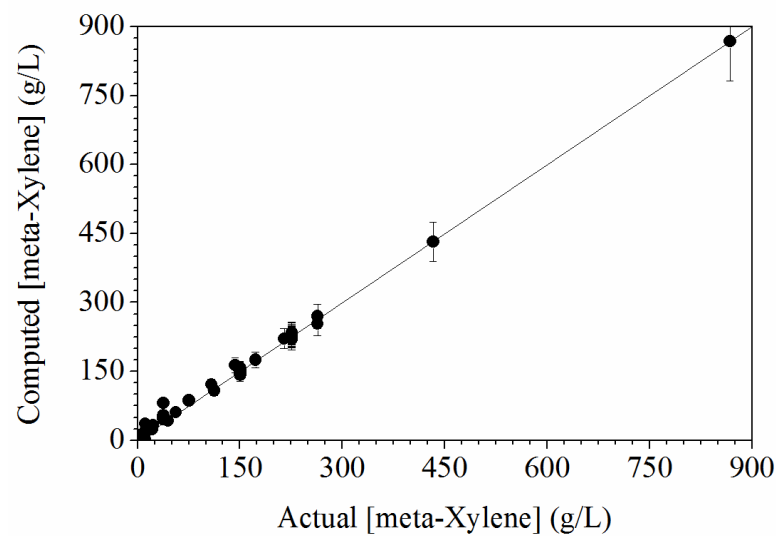
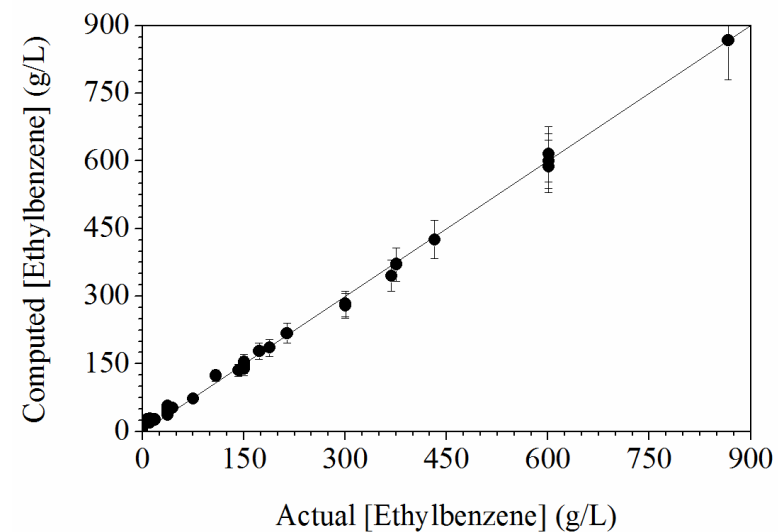
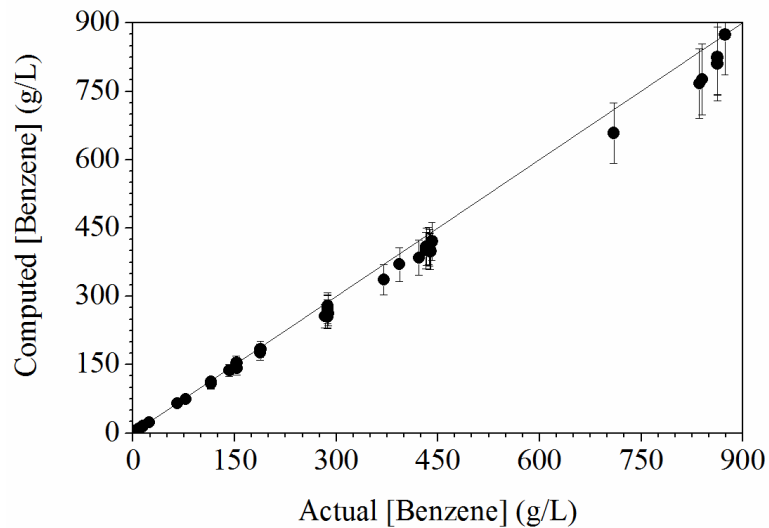
Le projet ANR REMANTAS



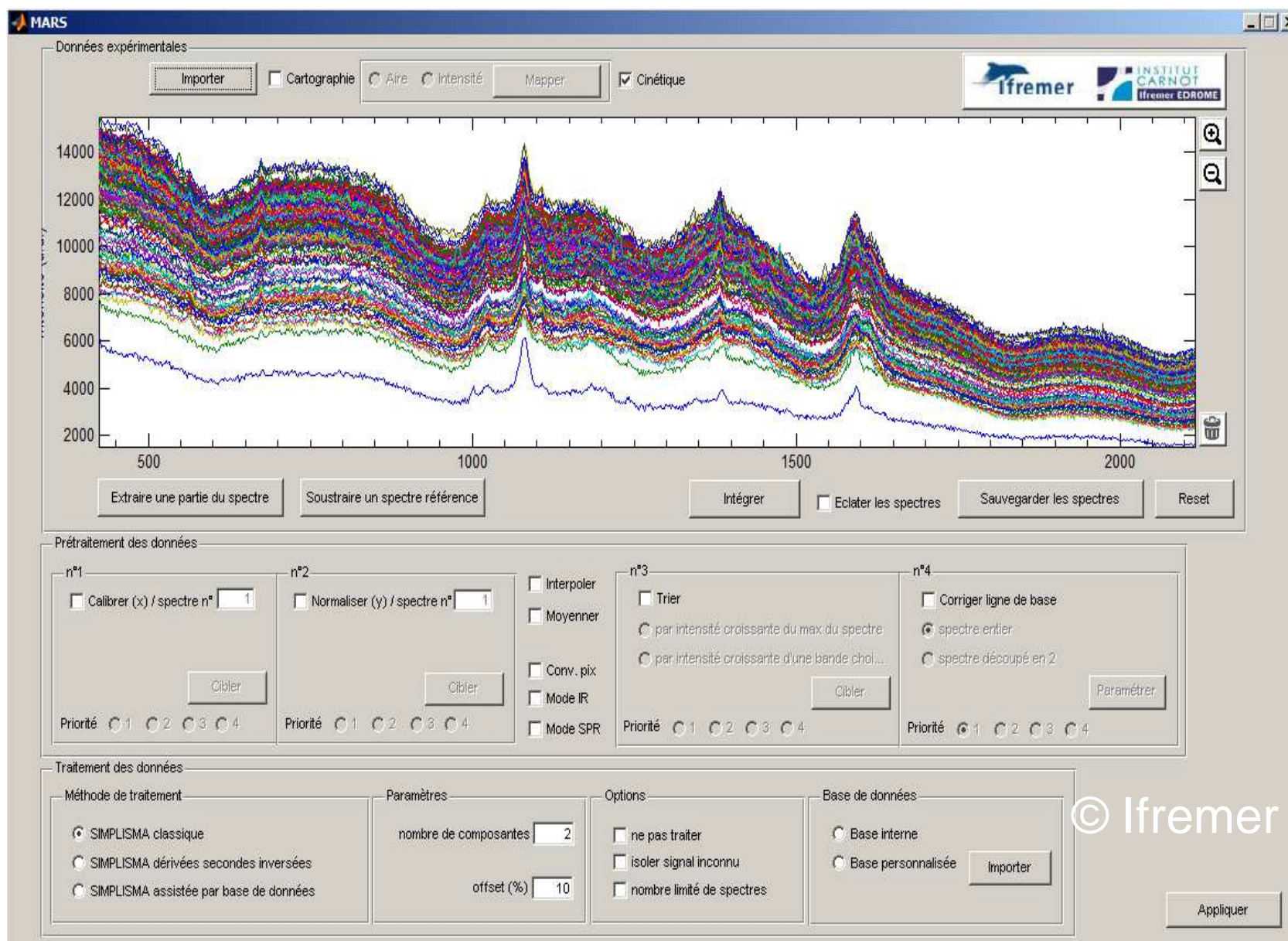
Le projet ANR REMANTAS



Le projet ANR REMANTAS



Le projet ANR REMANTAS



Le projet ANR REMANTAS

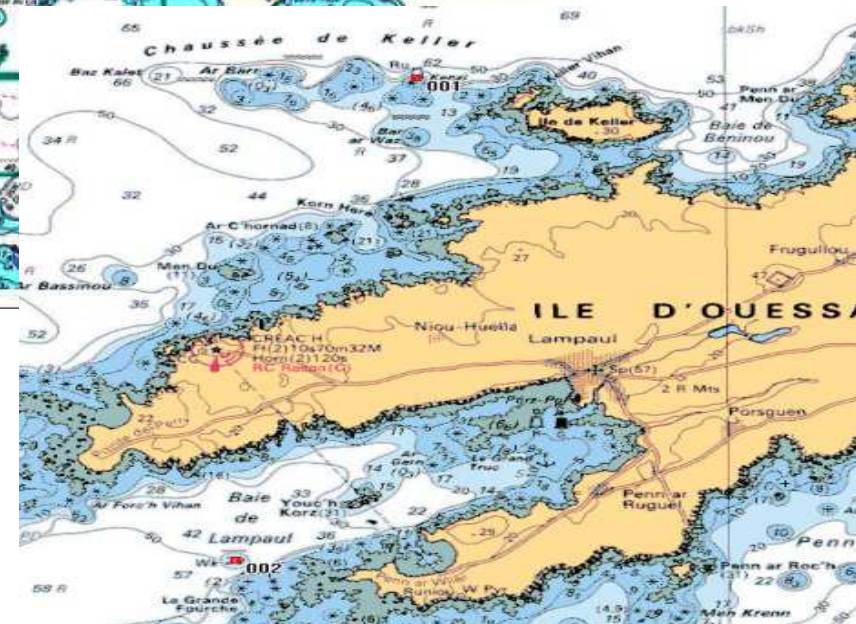
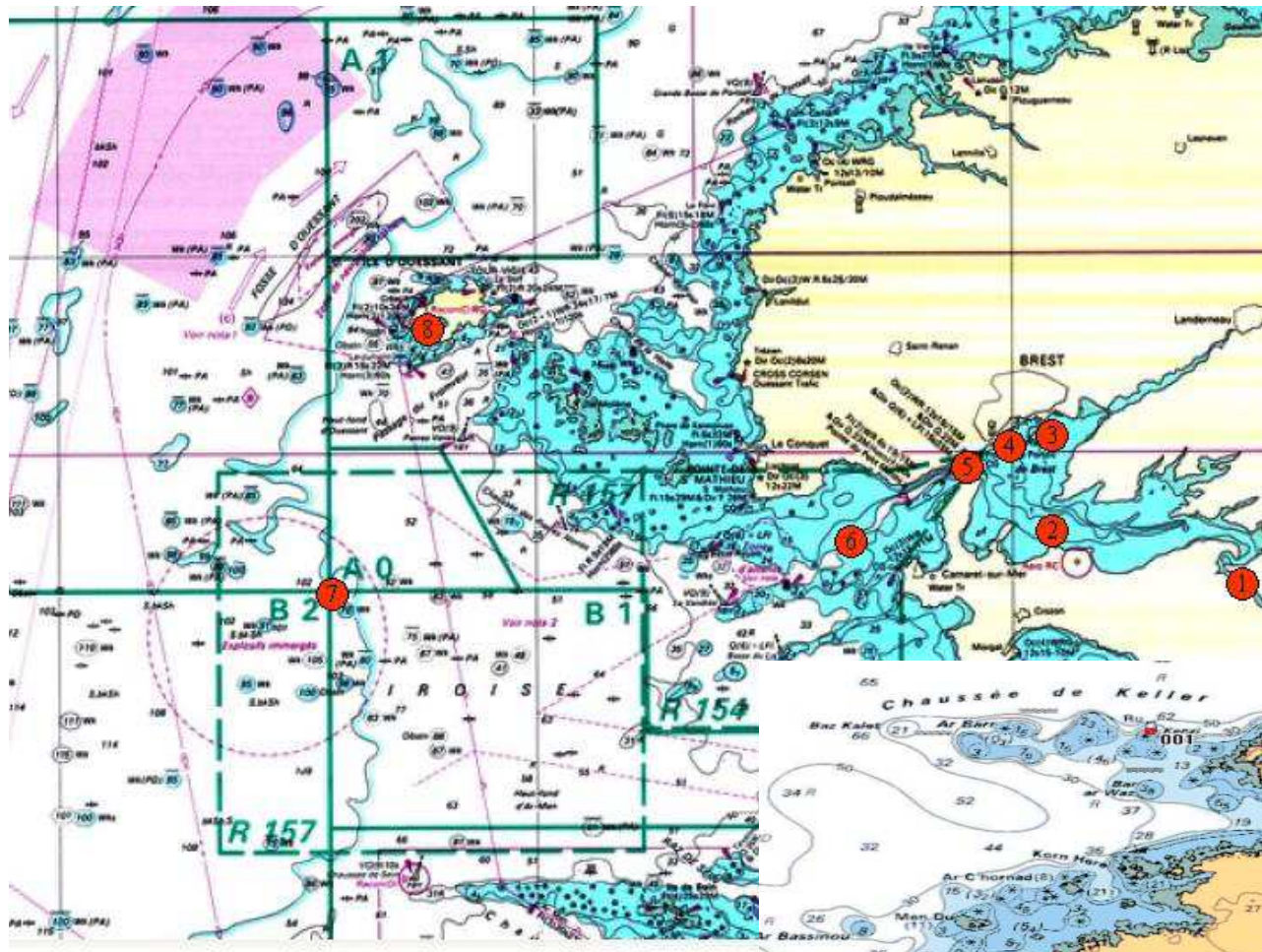
Campagne REMANTAS

- 14-20 juin 2015
- Côtes de la Manche
- Rade de Brest
- Ports
- Peter Sif
- Prélèvements
 - SBSE
 - Raman
 - Fluo-UV



© Ifremer

Le projet ANR REMANTAS



Le projet ANR REMANTAS

© Ifremer



Problématique mesure *in situ* d'hydrocarbures

- Manque de corrélation totale des résultats
 - Fluo-UV
 - SBSE
 - Raman
- Représentativité du prélèvement
- Signification de mesures ponctuelles
- Dans le cas de panache, gradient de concentration ...



Conclusions et Perspectives

- Système *in situ* opérationnel et fiable
- Système transportable opérationnel
- Disponible pour l'analyse de minéraux, hydrates et gaz

- Capteurs SERS actifs en cours de fiabilisation pour être opérationnels : 2016-2017 ...
- 10 ppb en eau de mer artificielle en pyrène et naphthalène en laboratoire
- 10 ppb à 10 ppm en conditions *in situ*
- Méthode de traitement automatisé du signal
- Etude du comportement de solubilisation des HC dans la colonne d'eau

Remerciements

- BRGM
- Cedre
- Horiba Jobin-Yvon
- Université de Paris 13
- Université de Technologie de Troyes
- Genavir, DT INSU
- Ifremer, Recherches et Développements Technologiques
- Ifremer, Géosciences Marines
- ANR Ecotech Remantas, Carnot et P2IC Discomar