

Study and conception of an optode for pH measurement

D. Doizi, C. Dutruc-Rosset, A. S. Pires de Almeida,
E. Zekri, G. Deniau, S. Poyet, C. Marchand

26-28 NOVEMBRE 2018

- On line survey of nuclear waste disposal (Cigéo). Degradation of concrete.

Basic pH

- pH measurement of ultrapure water in nuclear reactors, environmental and biological applications.

Neutral pH

- Control of pH in nuclear fuel reprocessing applications (La Hague)

Acid pH

Why do we choose an optode (optical electrode) ?

Advantages:

- ❖ small and rather cheap device
- ❖ short time response
- ❖ real time and deported measurement
- ❖ no reference electrode
- ❖ electric isolation
- ❖ Immunity to electromagnetic interferences
- ❖ Biocompatible system
- ❖ Multiplexing



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 410 851 A1**

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Numéro de dépôt: 90402076.5

Int. Cl.⁸: G01N 21/64

Date de dépôt: 18.07.90

Priorité: 20.07.89 FR 8909786

Date de publication de la demande:
30.01.91 Bulletin 91/05

Etats contractants désignés:
AT CH DE GB IT LI

Demandeur: COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE Etablissement de Caractère
Scientifique Technique et Industriel
31/33, rue de la Fédération
F-75015 Paris(FR)

Demandeur: PHOTONETICS
52 Avenue de l'Europe

F-78160 Marly le Roi(FR)

Inventeur: Sebillé, Bernard
45 Bis, rue Pierre Louvrier
F-92140 Clamart(FR)
Inventeur: Biatry, Bruno
136, rue d'Avron
F-75020 Paris(FR)

Inventeur: Boïside, Gilbert
30, rue Charles de Gaulle
F-91440 Bures Sur Yvette(FR)

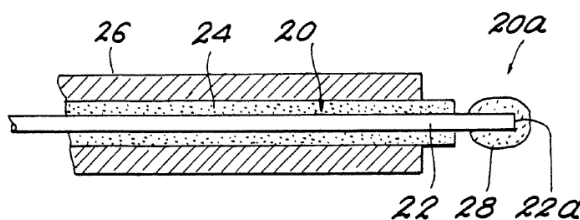
Mandataire: Mongrédien, André et al
c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris(FR)

Capteur chimique actif à fibre optique et son procédé de fabrication.

Le capteur chimique de l'invention permet la mesure d'une grandeur donnée d'un fluide. Il comporte un réactif chimique approprié à la mesure et apte à réagir avec le fluide, un moyen de support (20a, 28) du réactif et une unique fibre optique (20) destinée à envoyer de la lumière sur le réactif et à récupérer la lumière renvoyée par le réactif, le cap-

teur étant caractérisé en ce que le moyen de support comporte un film (28) de polymère ou de copolymère du vinylimidazole dans lequel est immobilisé le réactif, ce polymère étant en particulier greffé directement sur l'une des extrémités (20a) de la fibre optique (20).

FIG. 1



CAPTEUR CHIMIQUE ACTIF A FIBRE OPTIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention se rapporte à un capteur chimique actif à fibre optique destiné à la mesure à distance d'une grandeur donnée d'un milieu généralement fluide. Elle trouve notamment des applications dans les domaines nucléaire et industriel pour le contrôle des processus chimiques, de l'environnement pour le contrôle des déchets nucléaires enterrés, de l'analyse médicale et biologique ou dans l'industrie agro-alimentaire par exemple mettant en jeu des micro-organismes.

Ce capteur permet la mesure de la concentration d'espèces chimiques dans des milieux fluides et en particulier des cations ou des anions ainsi que la mesure du pH de solutions liquides ou la mesure de la pression partielle de gaz tels que l'oxygène ou le gaz carbonique dans des mélanges gazeux ou dans des liquides.

Plus spécifiquement, l'invention permet la mesure de pH compris entre 3 et 9 et en particulier la mesure des pH des systèmes à forces ioniques sensiblement constantes telles que le sang, le plasma sanguin, l'eau de mer et des pH voisins de la neutralité ainsi que la mesure de la pression partielle de CO₂ dans de tels milieux.

Le capteur de l'invention permet des mesures à distance, sur plusieurs kilomètres si nécessaire, selon les méthodes habituelles de l'absorptiométrie optique (photométrie, réflectance, spectrophotométrie), de la luminance (chimiluminescence, fluorescence, phosphorescence).

L'invention peut aussi être utilisée pour la réalisation de capteurs physiques permettant la mesure de température par triboluminescence.

La présente invention se rapporte uniquement à la partie sensible d'un capteur chimique et non à l'appareil de mesure ou au système de traitement du signal qui lui est associé. Cette partie sensible est connue sous le nom d'"optode" ou d'"optrode".

En outre, le capteur de l'invention appartient à la catégorie des "optodes" dites actives qui s'opposent aux "optodes" dites passives.

Les optodes passives comportent une ou plusieurs fibres optiques utilisées uniquement en tant que guide de lumière en vue d'étudier un effet (absorption, fluorescence) dans un milieu fluide. Les optodes actives comportent une ou plusieurs fibres dont l'extrémité supporte un réactif chimique immobilisé qui, au contact du milieu fluide à étudier, interagit avec une lumière issue de la fibre ou des fibres. L'étude de la lumière résultant de cette interaction permet d'aboutir aux résultats de la mesure.

En particulier ce réactif est une substance dont la couleur varie sous l'effet de la grandeur étudiée

du milieu et l'on peut observer cette variation de coloration en absorption ou en fluorescence suivant la réaction chimique réactif-milieu utilisée.

Lorsque les propriétés optiques des fibres elles-mêmes sont modifiées, en particulier par réaction chimique d'un composant sur les fibres ou sur leur extrémité, l'optode correspondante est dite "active intrinsèque".

Dans ce type d'optode, on utilise les ondes évanescentes pour la mesure.

Lorsque les propriétés optiques des fibres optiques ne sont pas modifiées, l'optode correspondante est dite "active extrinsèque".

Pour de plus amples informations sur les optodes et leur fonctionnement, on peut se référer à la publication de G. BOISDE et J.J. PEREZ "Une nouvelle génération de capteurs: les optodes". La Vie des Sciences, comptes rendus, série générale, tome 5, n° 5, p. 303-332 (1988).

Les optodes passives nécessitent la dilution appropriée d'un réactif chimique dans un milieu liquide rendant leur utilisation longue et la production d'effluents parfois nocifs (domaines industriel et nucléaire) qu'il faut traiter et/ou stocker. De plus, leurs applications sont limitées.

On connaît également un capteur du type optode active extrinsèque à fibres optiques pour la mesure du pH ou de la pression partielle de CO₂ dans un milieu liquide par le document FR-A-2 613 074 déposé au nom du demandeur. Ce capteur comporte une fibre optique émettrice servant à renvoyer la lumière en direction d'une microbille sur laquelle est fixé le réactif chimique et une fibre optique réceptrice servant à récupérer la lumière issue du réactif.

Ce capteur présente un certain nombre d'avantages, comme une bonne stabilité et une longue durée de vie ainsi qu'une stérilisation facile permettant sa réutilisation un grand nombre de fois. Malheureusement, l'interaction entre les fibres optiques et le réactif immobilisé dans la microbille n'est pas suffisamment reproductible et la cinétique de réaction entre le milieu à étudier et le réactif n'est pas suffisamment rapide dans les milieux neutres. Ainsi, ce capteur n'est utilisable que dans des milieux de pH acide (<3) ou basique (>9); il ne permet donc pas l'analyse en milieu neutre et en particulier la mesure de pH neutre.

Comme autre capteur du type optode active extrinsèque connu, on peut citer celui décrit dans l'article de F.V. BRIGHT et al. "A new ion sensor based on fiber-optics", Talanta, vol. 35, n°2 (1988), p. 113-118. Dans ce capteur, on utilise une membrane de Nafion[®] comme support d'une substance fluorophore, montée à l'extrémité de deux fibres

A New Sol-Gel Derived Optical Fiber Sensor for High Acidity Measurements: Application in Nuclear Fuel Reprocessing

M.H. NOIRÉ*, L. COUSTON, E. DOUARRE AND D. POUYAT

Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'études de Marcoule, 30 207 Bagnols-sur-Cèze, France
marie-helene.noire@cea.fr

C. BOUZON AND P. MARTY

Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'études de Valduc, 21 120 Is-sur-Tille, France

Received December 30, 1998; Accepted February 20, 1999

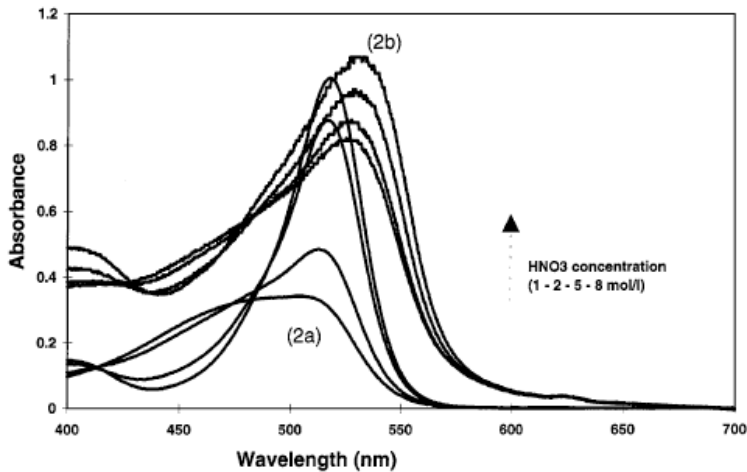


Figure 2. Absorption spectra of CCR in both solution (2(a)) and O.F. sensor (2(b)) for nitric acid concentrations ranging from 2 M to 10 M (reference: 1 M HNO₃).

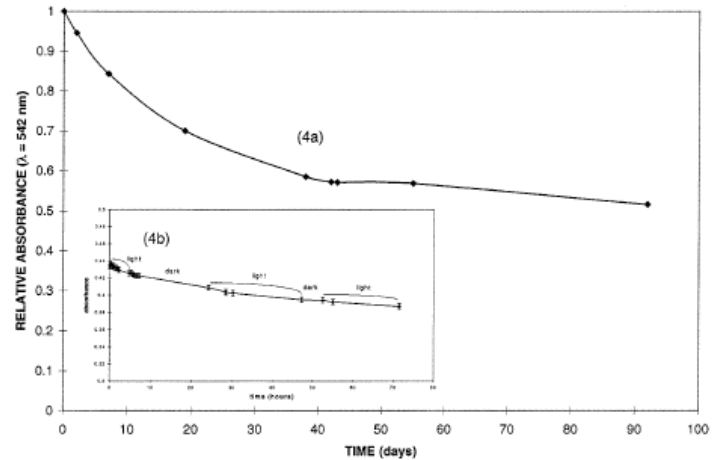
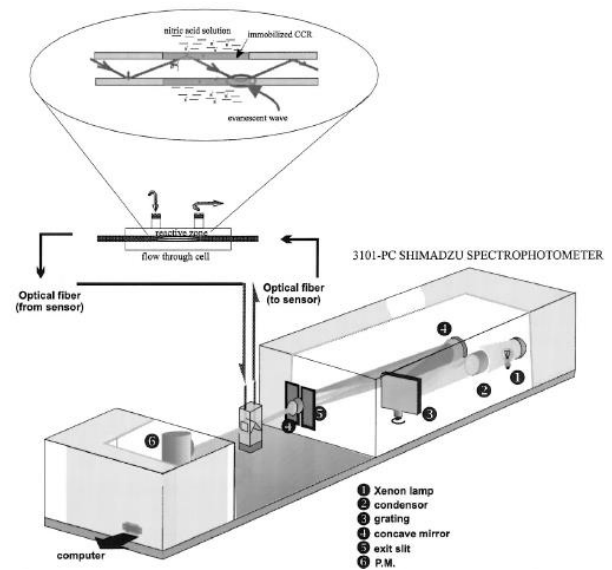
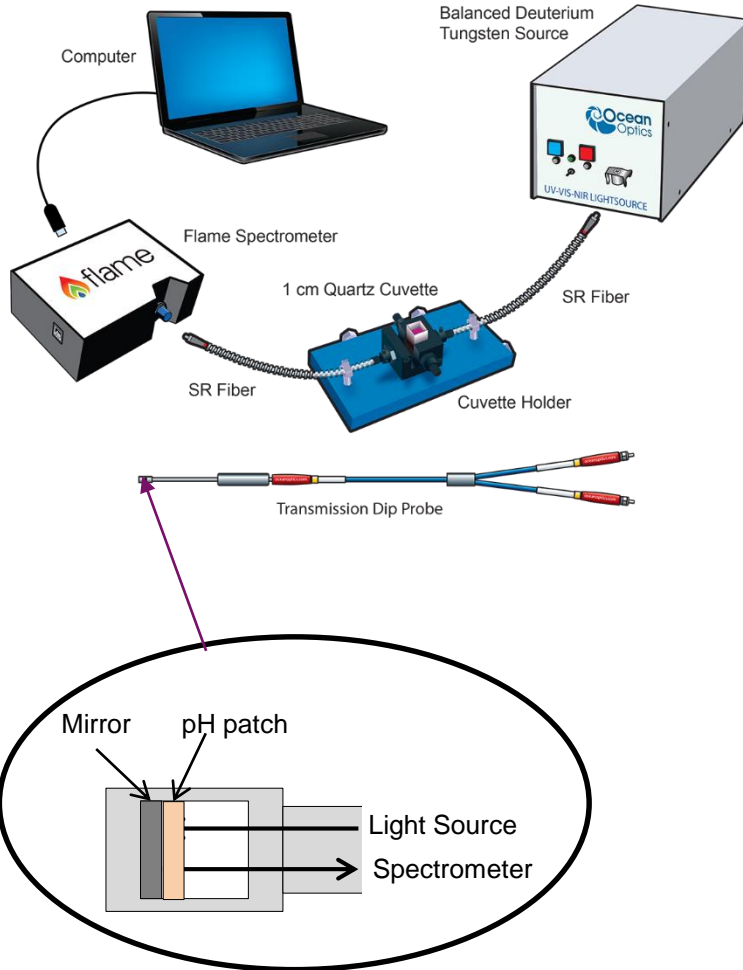
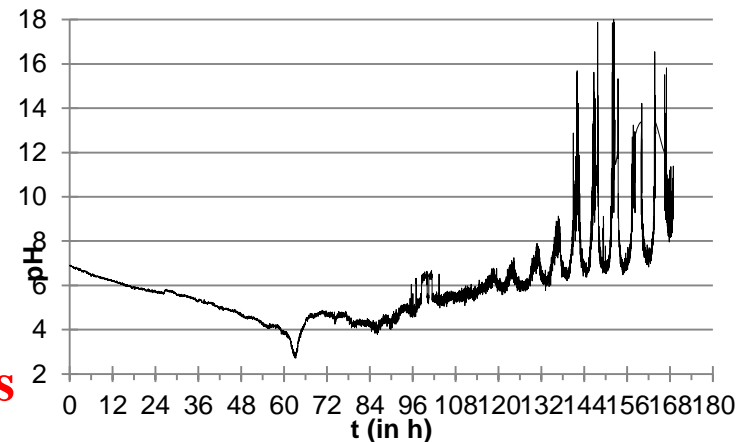
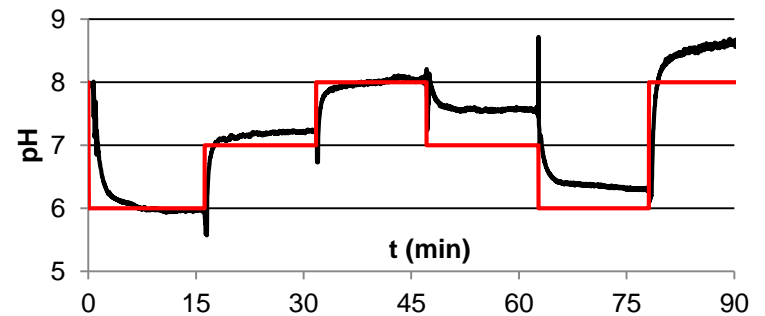


Figure 4. Stability of the optical fiber sensor in a 1 M HNO₃ solution (measured λ : 542 nm).

Loss of 40 % of the signal after 40 days in HNO₃ 1M



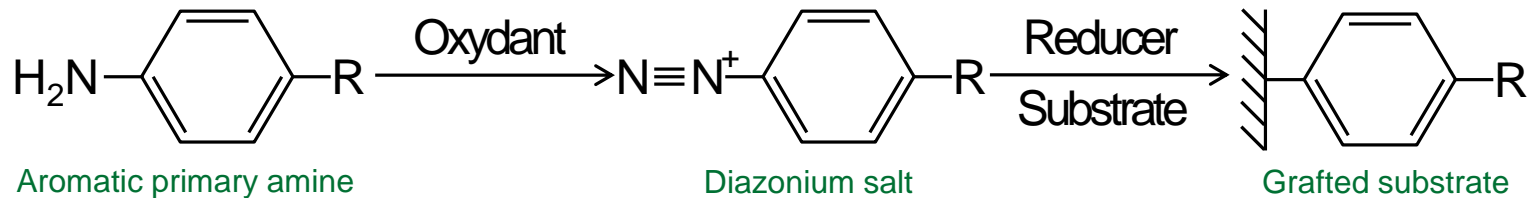
« Ocean Optics » optode
 Transmission measurement
 pH BCG Trans dye in a thin sol-gel film.
 pH range between pH 5 and 9.
 Time response ~ 30s.



Ponctual measurement is possible
Poor long time stability of commercial products

Covalent grafting via two ways:

- 1) Redox grafting using the *Graftfast*TM process:



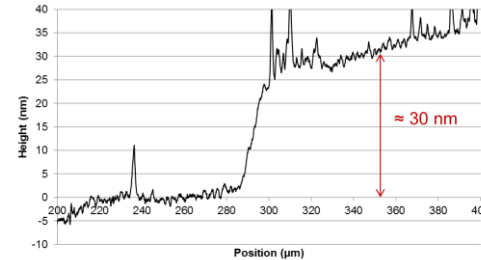
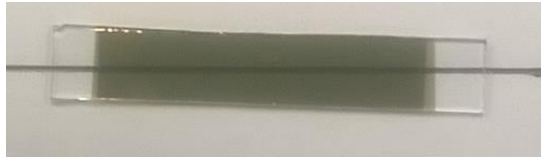
on a thin metallized glass plate (Cr + Au)



- 2) **Electrochemistry** (cyclic voltammetry for example)

Covalent grafting on thin metallized semi-transparent glass plates

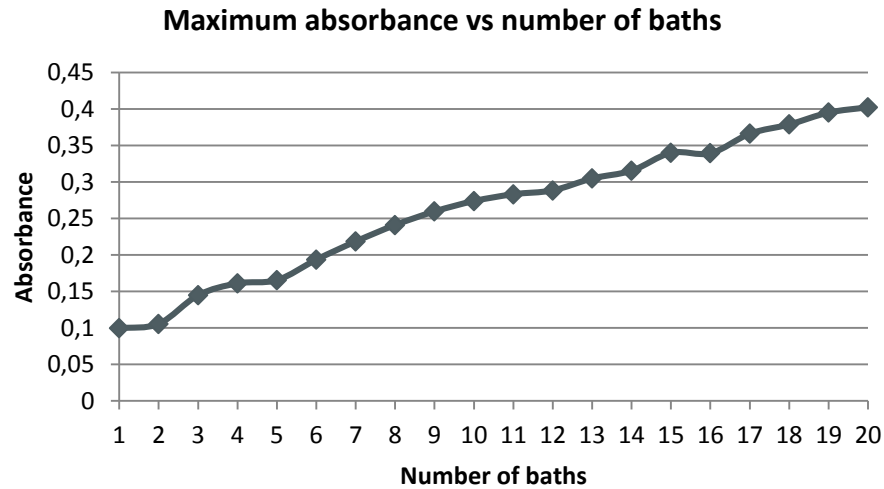
- 1) Metallization of glass plates: ~ 5 nm (Cr) + 25 nm (Au) which are semi transparent.



- 2) Choice of a grafting process: redox chemical way or electrochemical way.
- 3) Choice of the acid-base indicators according to the pH range of interest.
- 4) Solubilisation of the acid-base indicator dye (choice of the solvent).
- 5) Formation of the diazonium salt.
- 6) Definition of grafting procedures (composition of the medium, concentrations of the reactants, ...).

7) Grafting reaction on the glass metallized plate.

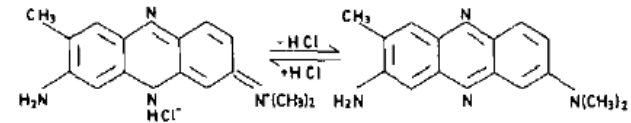
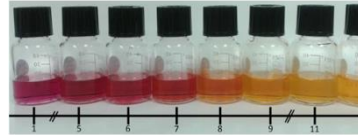
8) Multi sequencing to increase the thickness of the layer.



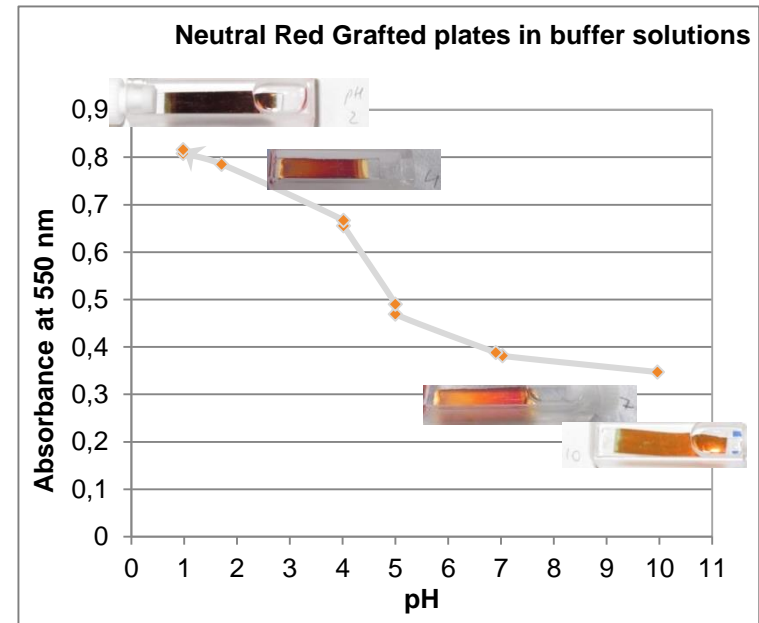
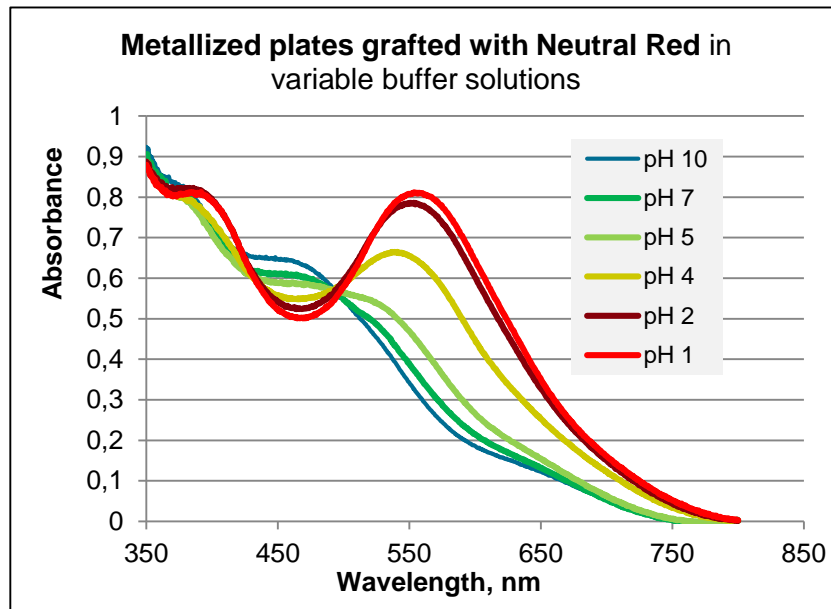
9) Characterisation of grafted layers (visual observation, FTIR and UV-Visible spectrometries, XPS, AFM,).

EXAMPLE OF NEUTRAL RED

- Neutral Red in aqueous solutions
- Color change between pH 6 and 8

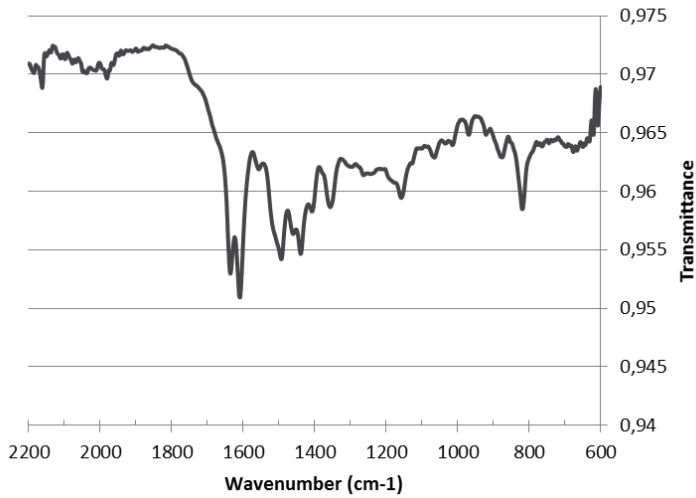


- Covalent grafting in HCl 0.1M using Grafftast™:

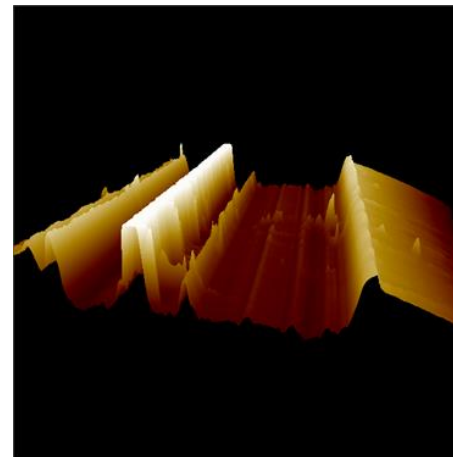
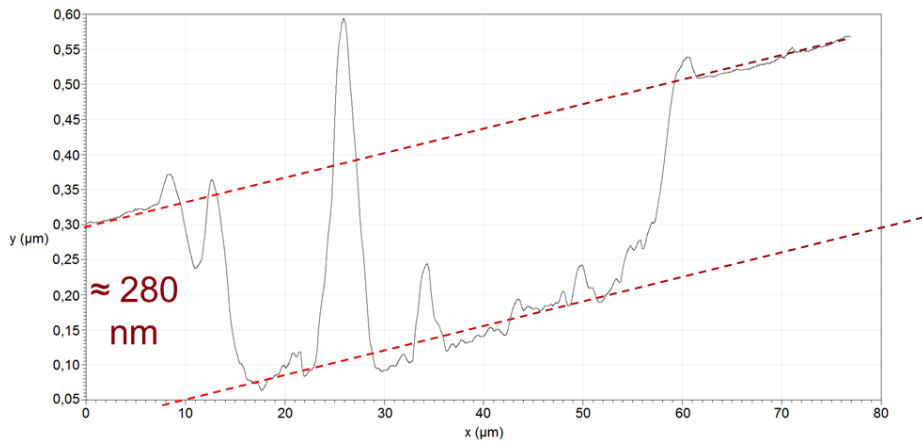
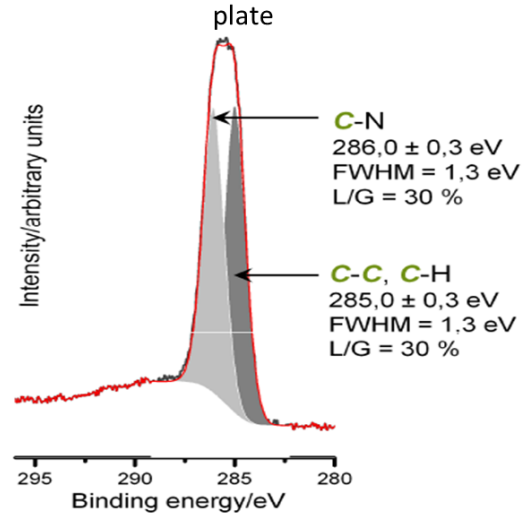


transition around pH ~ 4.5

FTIR spectrum of neutral red on the plate



XPS spectrum C1s of neutral red on the plate

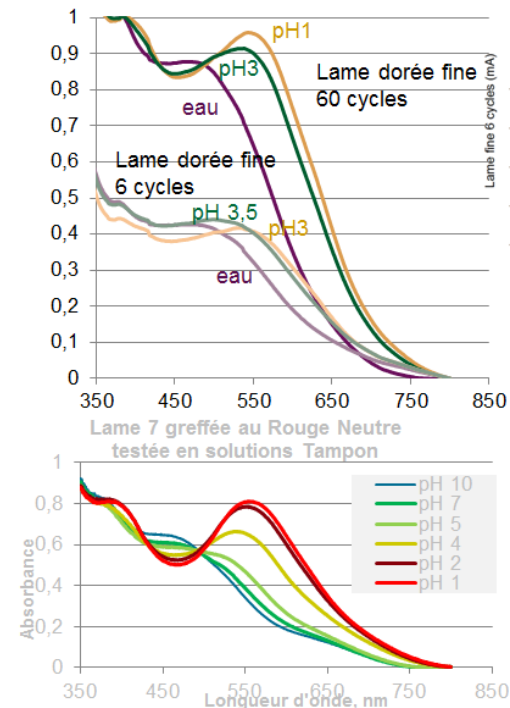
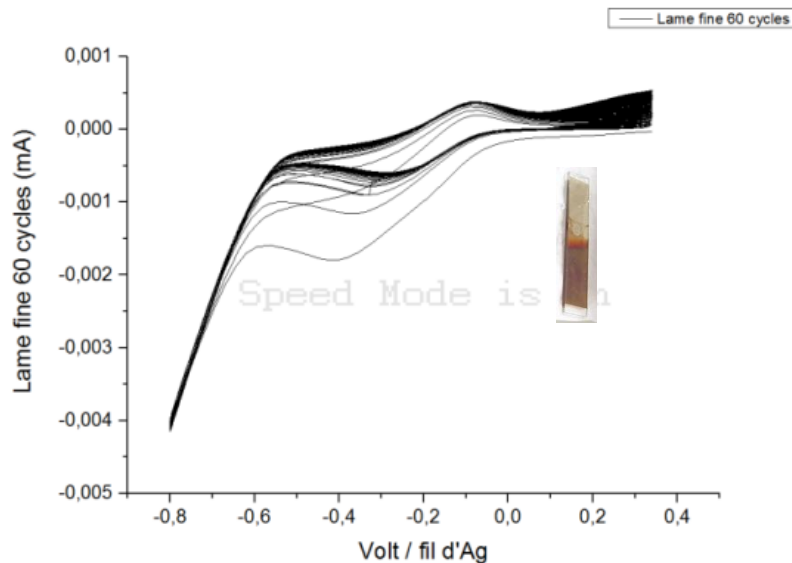


AFM

Cyclic voltammetry

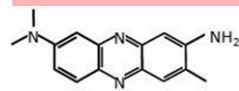
Neutral red grafting with the following conditions: $[RN] = [NaNO_2] = 7.10^{-3}M$, HCl 0.1M.

- **Successfull grafting**
- **Increase of the thickness of the layer by increasing the number of voltammetry cathodic cycles.**
- **Optical properties of the grafted film identical to those of the film obtained using *GraftFast*TM process:**



Primary aromatic amines acid-base indicators:

■ Neutral Red:

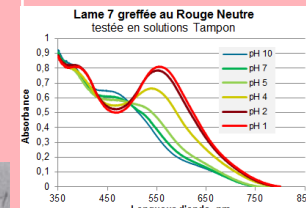


6,8 - 8

OK in HCl
0,1M

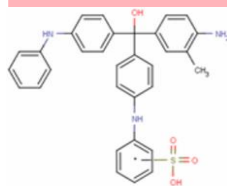
yes

yes



pKa~4,5

■ Alkali Blue :



9,4 – 14,0

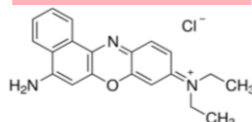
Poor in HCl
0,1M

No

No

-

■ Nile Blue Chloride :



9,4 – 11,0

Poor in HCl
0,1M

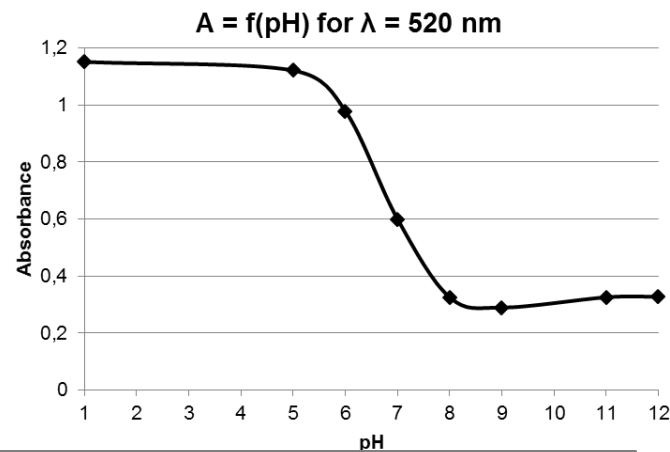
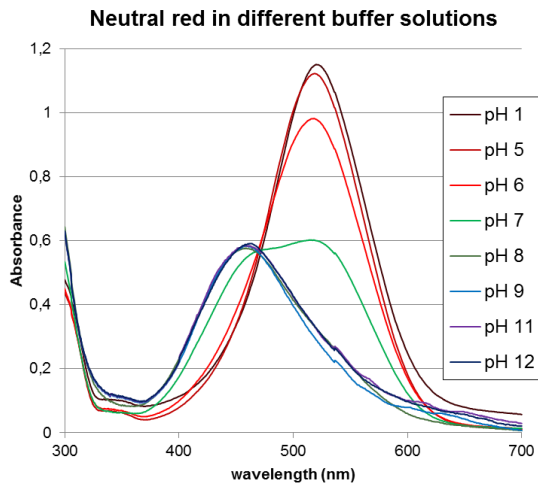
OK in HCl 37%

No

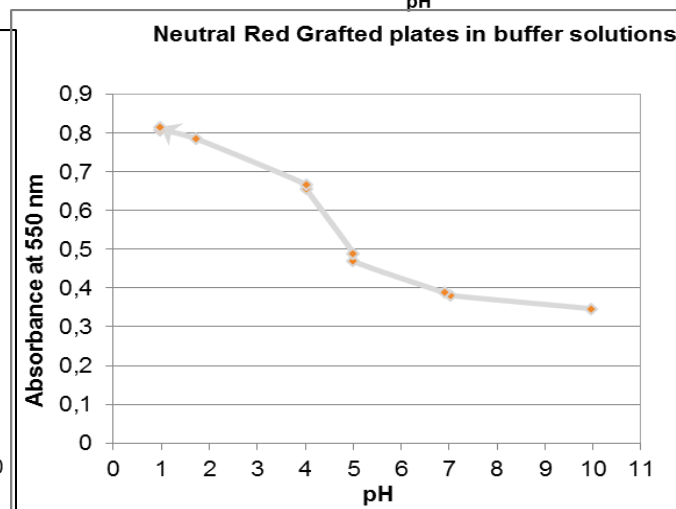
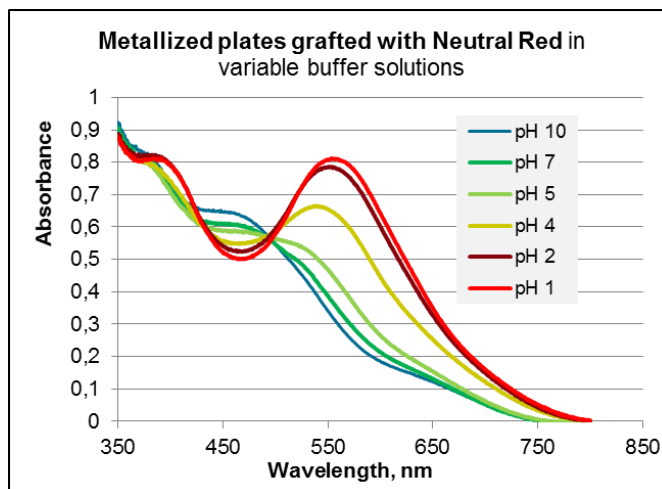
-

FIRST CONCLUSIONS

Choice of a commercial acid-base indicator with a primary aromatic amine: the Neutral Red.
 Successful grafting using *GraftFast*TM, sensitivity to the pH of the grafted layer **but variation of the pH range** due to the removal of the amine fonction.



6.5



4.5

- The number of commercial available acid-base indicators having a primary aromatic amine is limited.
- Redox grafting using Graftfast™ doesn't work for all potential candidates.
- Search for acid base indicators commercially available or not, without primary aromatic amine in the desired pH range.

Our interest is basic pH range.

- Use of organic synthesis to modify the dye by addition of a primary amine fonction.
- Tests (solubilisation, formation of the diazonium salt, grafting using *GraftFast™* or cyclic *voltammetry*, pH sensitivity of the grafted layer)

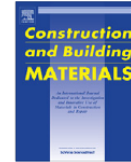
Construction and Building Materials 40 (2013) 426–429



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Construction and Building Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/conbuildmat



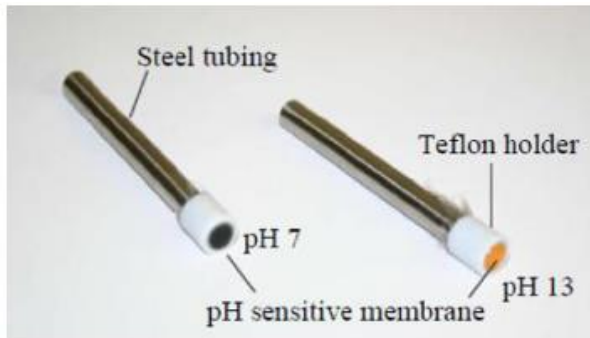
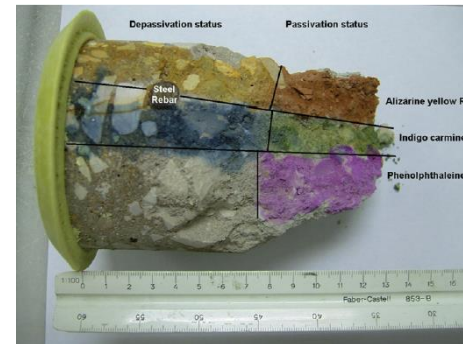
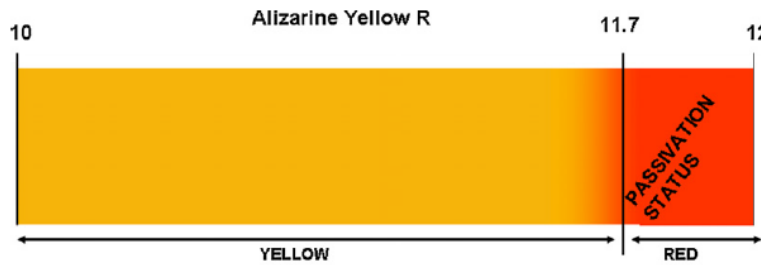
Technical Note

An argument for using alizarine yellow R and indigo carmine to determine in situ the degree of alkalinity in reinforced concrete

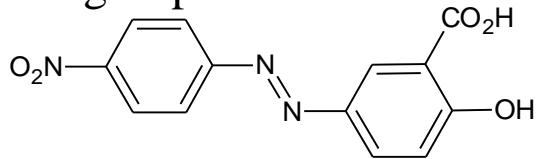
J.J. Martín-del-Río ^{a,*}, F.J. Alejandro ^a, G. Márquez ^b, F.J. Blasco ^a

^a Departamento de Construcciones Arquitectónicas II, Universidad de Sevilla, Reina Mercedes n° 4, 41012 Sevilla, Spain

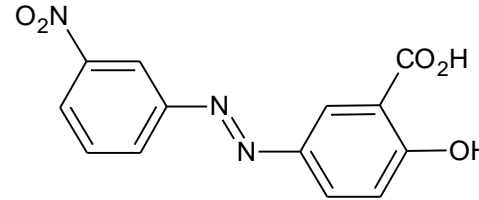
^b Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica y Energética, Universidad de Huelva, Palos de Frontera s/n, 21819 Huelva, Spain



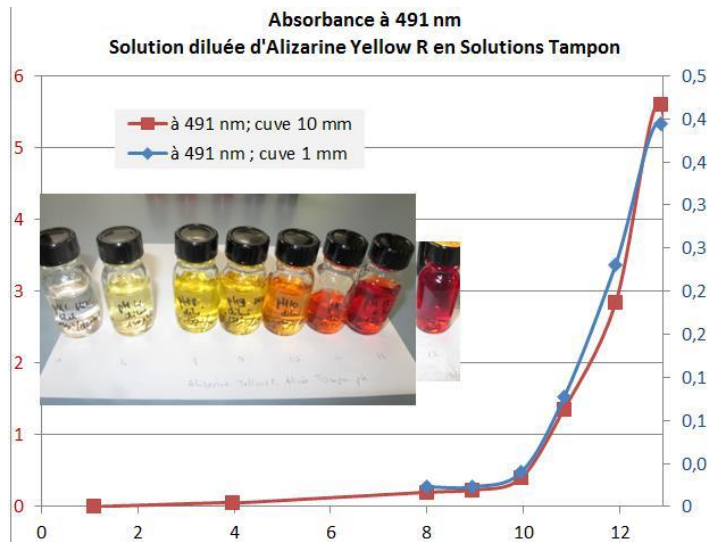
- Alizarine yellow is an acid-base indicator in the basic range but has no primary aromatic amine group.



Alizarine R



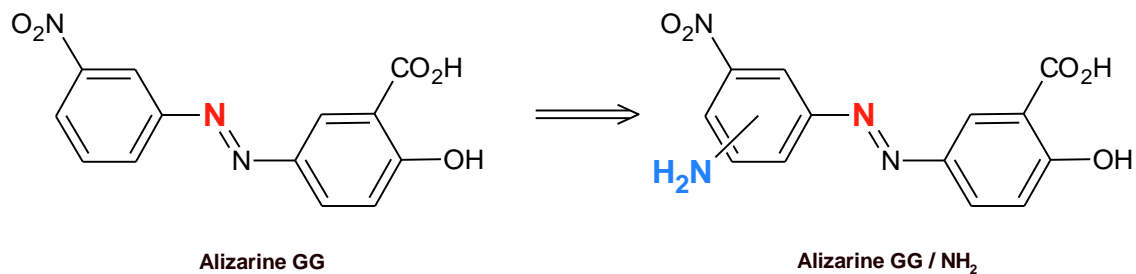
Alizarine GG

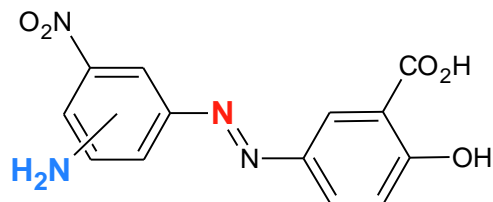


⇒ Use of **organic synthesis** to introduce the -NH₂ group on the alizarin molecule

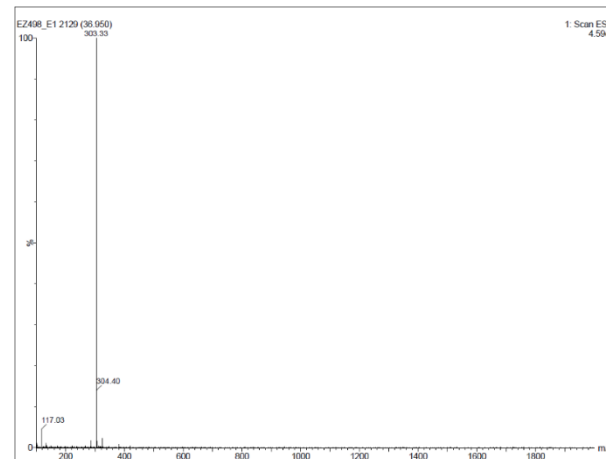
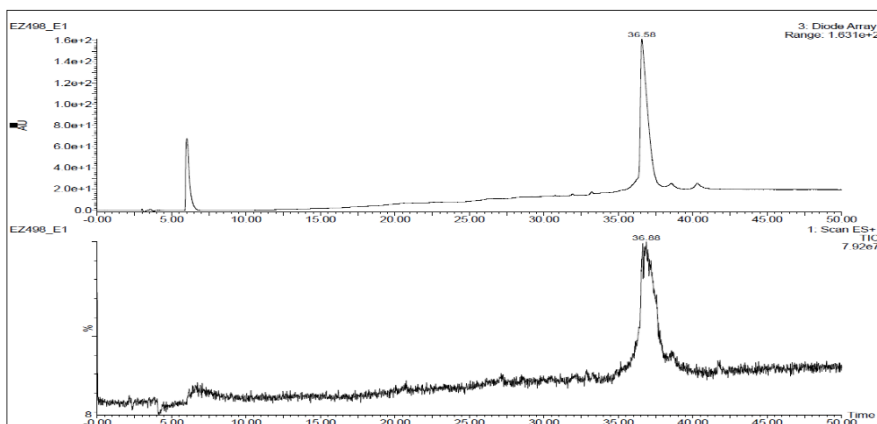
↪ Initial choice of alizarine yellow GG for regioselectivity reasons

↪ NH₂ introduction on the molecule



Alizarine GG / NH₂

The new alizarin yellow dye has been characterized using NMR and HPLC-MS.



The diazonium salt of the new alizarin yellow dye has been isolated and characterized by NMR.

Grafting of the modified yellow alizarin diazonium salt using Grafftast™ and electrochemical ways on semi-transparent metallized plates.

Determination of the pH range sensitivity using buffer solutions.

Characterisation of the layer using analytical methods.

- Covalent grafting using Grafftast™ or electrochemical grafting has been demonstrated for the acid-base dye Neutral Red.
- Characterisation of the layer has been realized using different analytical techniques.
- The grafting via a diazonium salt requires a primary aromatic amine and leads to a pH sensitivity range change.
- For high values of pH, to extend the potential acid-base indicators choice, modification of the molecules using organic synthesis is proposed.
- First results on modified alizarin yellow GG dye have been described.
- This general methodology will be followed and extended.