

I-4) Analyseurs Industriels

1. Généralités	2
2. Composition d'un système d'analyse en continu	2
2.1. Analyseur	2
2.2. Ligne d'échantillonnage	3
3. Analyseurs d'oxygène	4
3.1. Principe paramagnétique	4
3.2. Sonde au zirconium	4
4. Analyseurs à principe optique.....	5
4.1. Rappel	5
4.2. Analyseur à absorption de rayonnement IR.....	6
4.3. Loi de Beer-Lambert	7
5. Hygromètres	7
5.1. Condensation de surface	7
5.2. Variation d'impédance.....	8
5.2.1. Hygromètre capacitif	8
5.2.2. Hygromètre résistif	8
6. Analyseur de pH	8
6.1. Rappels	8
6.2. Électrode de verre.....	9

1. Généralités

Un analyseur est un instrument mesurant une propriété physique ou chimique, sur un produit solide, liquide ou gazeux provenant d'un processus industriel.

- Une propriété physique comme une qualité spécifique d'un corps (masse volumique, viscosité, ...) ou la température de changement d'état.
- Une propriété chimique comme une qualité relative à la structure de la matière (composition d'un corps en éléments fondamentaux ou recherche d'un ou plusieurs de ces éléments).

On distingue deux catégories d'analyseurs :

- Les analyseurs de laboratoire (manuels, semi-automatiques ou automatiques) dans lesquels on introduit des échantillons prélevés au processus. Ces analyseurs fournissent donc des résultats en nombre limité et en différé.
- Les analyseurs industriels qui opèrent sur le site même de production, et qui fournissent pratiquement des résultats en continu et en temps réel.

L'utilisation d'une analyse peut être justifiée :

- Pour la sécurité (personnes et environnement) ;
- Pour le contrôle et la régulation de certains procédés.

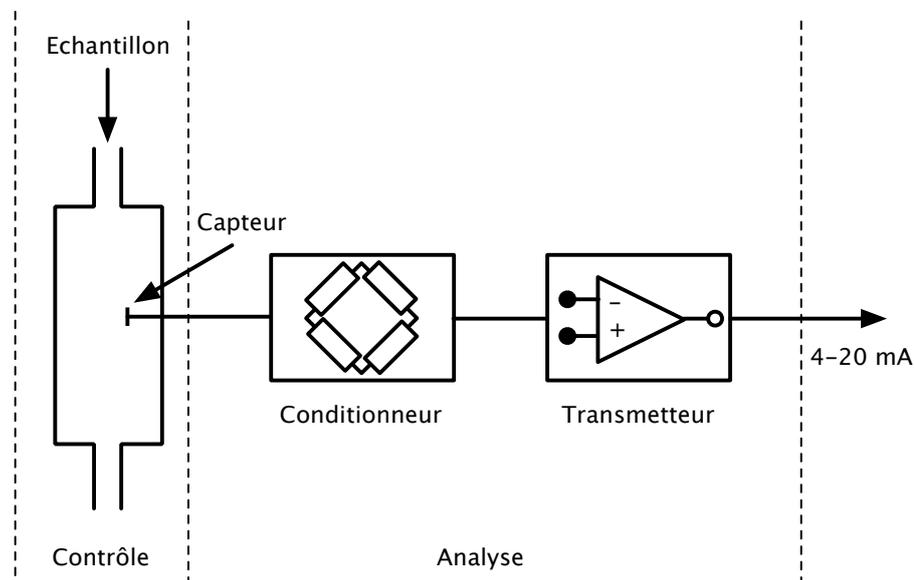


2. Composition d'un système d'analyse en continu

2.1. Analyseur

L'analyseur comprend deux sections :

- Une section d'analyse renfermant une cellule de mesure, avec éventuellement en amont, des éléments permettant le traitement de l'échantillon avant mesure ;
- Une section de contrôle complétant la section d'analyse. Elle contient le conditionneur et le transmetteur.



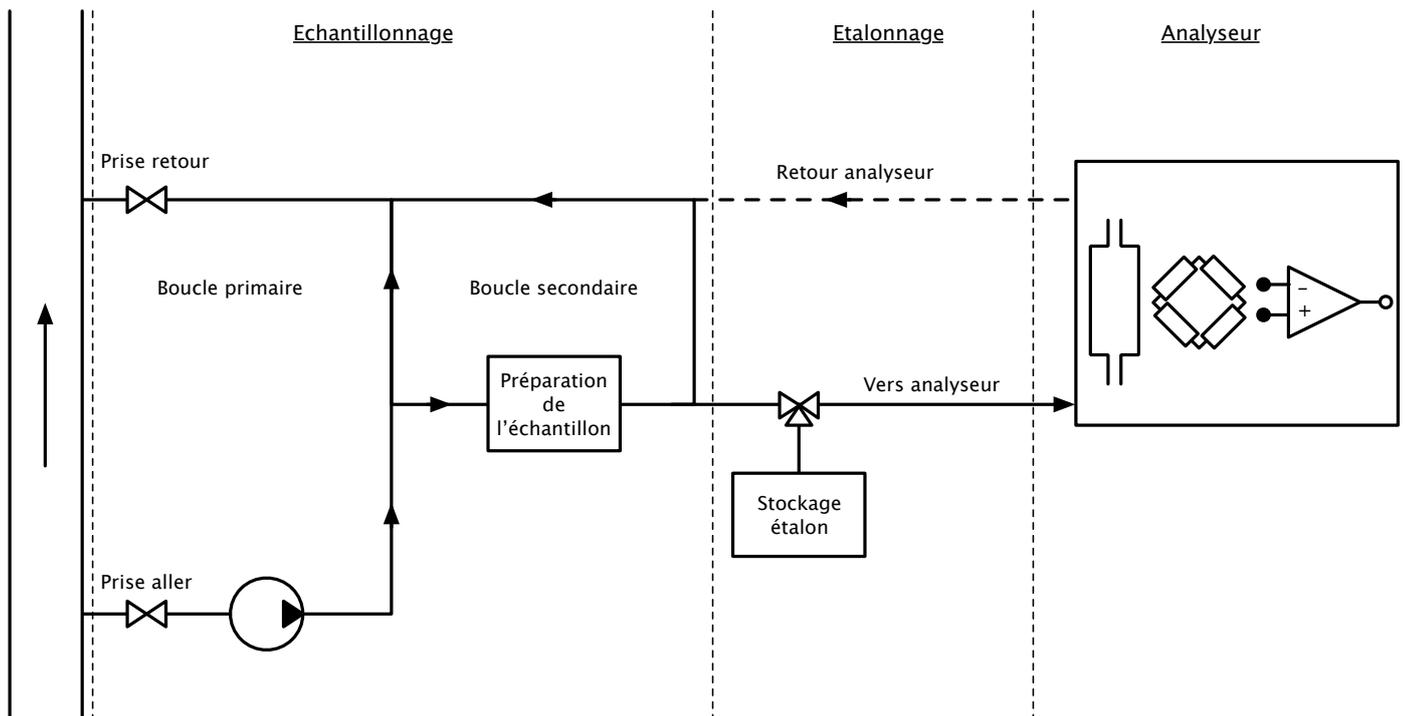
2.2. Ligne d'échantillonnage

Dans la majorité des cas, le débit de produit utile au fonctionnement de l'analyseur est beaucoup plus faible que le débit à analyser. Il en résulte qu'il faut mettre en place une boucle d'échantillonnage entre un point de prélèvement sur le process (prise "aller") et un point de retour sur le process (prise retour).

Un échantillon dont la propriété analysée est parfaitement connue (étalon) doit pouvoir se substituer à l'échantillon du process afin de permettre l'étalonnage de l'analyseur ou la validation de l'étalonnage. Ce système constitue le système de contrôle de l'étalonnage.

L'échantillon introduit dans l'analyseur doit présenter des paramètres physiques compatibles avec la conception de l'analyseur. Ces spécifications d'utilisation concernant essentiellement la teneur en impuretés solides, la température et la pression de l'échantillon, le débit de l'échantillon dans l'analyseur. Il est donc indispensable de prévoir en amont de l'analyseur des équipements permettant de respecter ces tels que filtre, réfrigérant, détendeur, indicateur de débit... Ce circuit de mise en conditions de l'échantillon constitue le système de préparation de l'échantillon.

Cette boucle d'échantillonnage est représentée sur la figure ci-après :



Point de prélèvement de l'échantillon : Le prélèvement doit s'effectuer en un point du procédé où les actions correctives pour contrôler la propriété mesurée se feront sentir le plus rapidement. Cet emplacement doit être reconsidéré si les conditions de pression et de température rendent difficile la réalisation du système de transport.

Stabilité de l'échantillon : Au cours du transport, l'échantillon ne doit pas subir de modifications physiques ou chimiques faussant l'analyse ou empêchant le fonctionnement des équipements. Le plus souvent, ce sont les conditions physiques qui changent, par vaporisation ou condensation. Il convient donc d'éloigner l'échantillon des conditions de pression/température provoquant ces phénomènes.

Filtration : Un filtre doit être utilisé chaque fois que les particules présentes dans l'échantillon risquent de bloquer la circulation du fluide ou de perturber le fonctionnement des équipements (pompes, vannes de réglage, détendeurs,...).

3. Analyseurs d'oxygène

3.1. Principe paramagnétique

L'analyseur analyse en continu la concentration d'oxygène dans les gaz de processus grâce aux propriétés paramagnétiques de la molécule d'oxygène. En effet le dioxygène (O_2) est attiré par un champ magnétique créé par l'instrument puis le flux ou « vent magnétique » est détecté. Cette méthode paramagnétique permet d'effectuer une analyse sélective même dans de complexes mélanges de gaz utilisés en industrie ou en laboratoire. Les avantages de la technologie à cellule paramagnétique résident aussi dans le fait de permettre des mesures rapides, fiables et non susceptible aux interférences des autres gaz existants avec d'autres technologies.

3.2. Sonde au zirconium

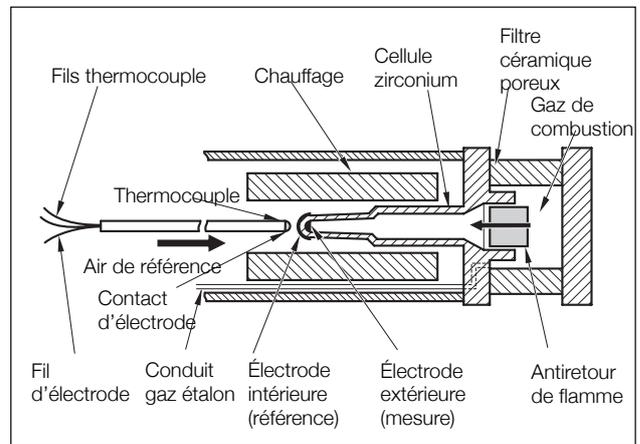
Les sondes de mesure de la teneur en oxygène associées aux catalyseurs des moteurs à essence sont à base d'oxyde de zirconium, dopé à l'yttrium. Ces sondes sont également utilisées dans les fours de traitement thermique des métaux (cémentation et carbonituration) pour en déduire par calcul le potentiel carbone de l'atmosphère du four.

Tension de Nernst :

Deux concentrations différentes d'ions de chaque côté d'un électrolyte génèrent un potentiel électrique connu sous le nom de Tension de Nernst. Cette tension est proportionnelle au logarithme népérien du rapport entre les deux concentrations.

$$\Delta U = - \frac{K_B \cdot T}{e_0} \cdot \ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$$

- K_B : constante de Boltzmann ;
- T : Température en K ;
- e_0 : charge élémentaire ;
- C_i : concentration ionique en moles/kg.



Principe de fonctionnement :

La cellule du détecteur est réalisée à partir de zirconium stabilisé employant des électrodes platine intégrales, et elle est spécifique à l'oxygène. L'air (de référence) est amené à l'électrode interne et fournit une pression partielle constante d'oxygène, pendant que les gaz mesurés restent en contact avec l'électrode extérieure, ce qui génère une tension proportionnelle à la concentration en O_2 .

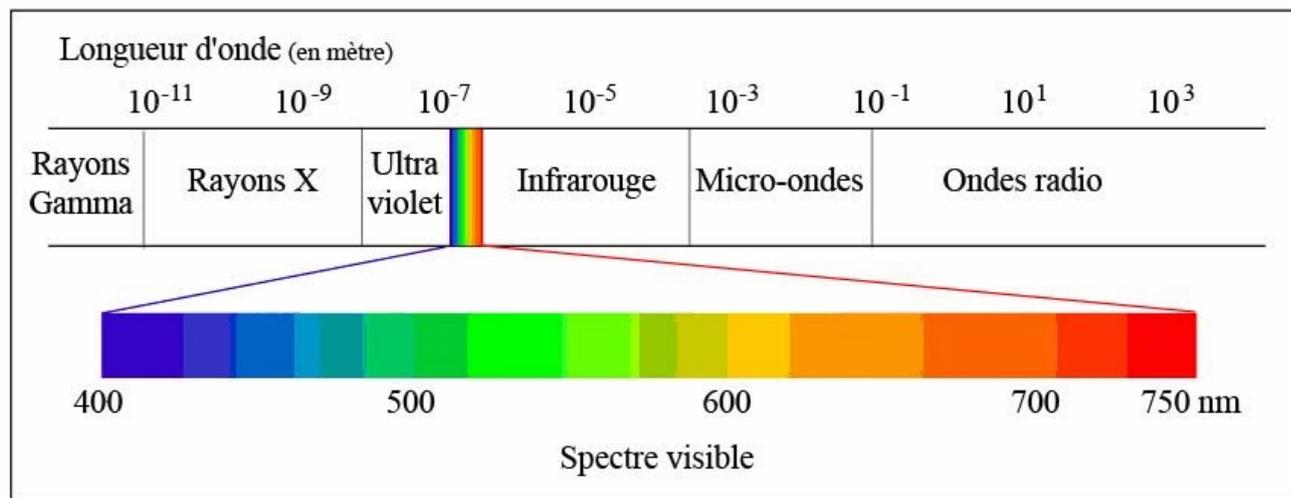
4. Analyseurs à principe optique

4.1. Rappel

Une onde est un phénomène périodique, à la fois dans l'espace et dans le temps. Elle est caractérisée par deux grandeurs, la longueur d'onde (λ) et la fréquence (η).

La lumière est une onde électromagnétique composée de deux vecteurs oscillant perpendiculairement : un champ électrique et un champ magnétique. La propagation de l'onde s'effectue dans une direction définie par le produit vectoriel de ces deux grandeurs.

La distribution spectrale des différents rayonnements électromagnétiques est la suivante :



Remarques :

- Plus la fréquence est élevée, plus l'énergie est grande et plus la longueur d'onde est petite ;
- La vision humaine n'est sensible qu'à une toute petite partie du spectre électromagnétique, un domaine que l'on appelle « lumière visible », dont la longueur d'onde va de 350 nm (violet) à 750 nm (rouge).

Les interactions :

- Les rayons les plus énergétiques (rayons gamma) interagissent avec les particules du noyau et peuvent servir à identifier un noyau.
- Les rayons X (découverts par Roentgen) interagissent avec les électrons internes et servent à identifier un élément.
- La lumière UV et visible interagit avec les électrons de valence (électron libre).
- La lumière infrarouge interagit avec les vibrations des molécules et sert à identifier une molécule.
- Les micro-ondes peuvent exciter les vibrations, les rotations, ainsi que le spin électronique.
- Les ondes radio (métriques) sont utiles pour les expériences de résonance magnétique nucléaire (analyse structurale de molécules)

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie.

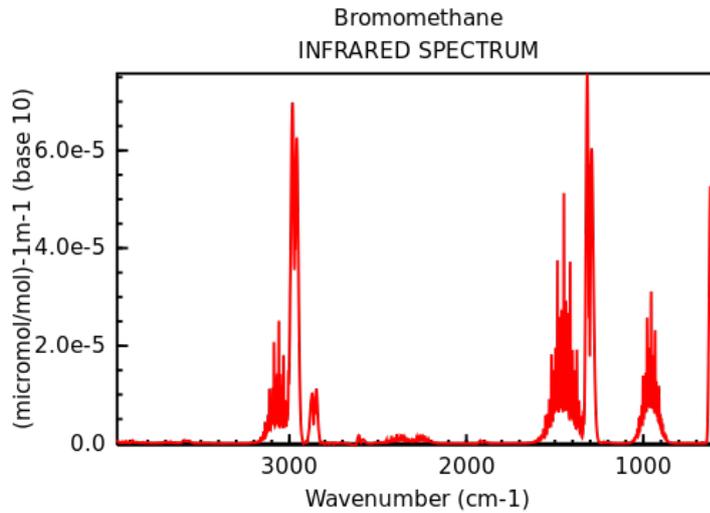
Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

4.2. Analyseur à absorption de rayonnement IR

Les spectromètres infrarouges, avec leurs multiples variantes, dominent le marché de l'analyse en ligne.

Grâce au traitement chimio métrique des données, ils apportent bien plus qu'une analyse chimique : ils peuvent aussi caractériser les propriétés d'usage des produits. Certaines molécules hétéro-atomiques (CO, CO₂, SO₂, NO, O₂, HCL, NH₃ et les hydrocarbures...) absorbent le rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes bien précises.

Exemple de spectre :

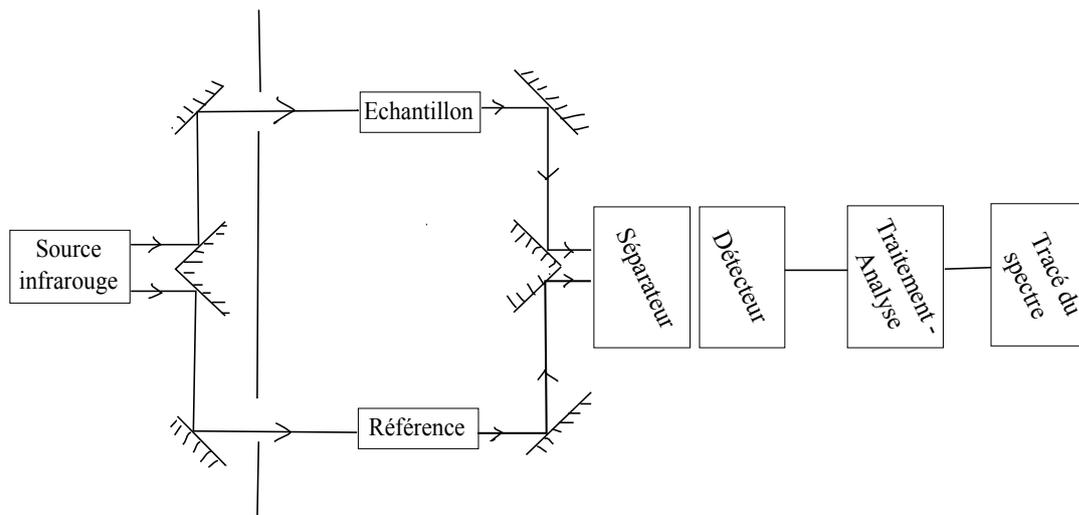


Le rayonnement IR présente des niveaux d'énergie suffisants pour modifier le niveau d'énergie de rotation et de vibration des molécules, mais insuffisant pour affecter l'énergie associée au mouvement des électrons. Le comportement de la molécule soumise au rayonnement n'est donc pas modifié et l'analyse est non destructive. On travaille en général dans l'IR moyen

Il existe deux grandes familles d'appareils :

- Dispersifs : Ces appareils balayent longueur d'onde par longueur d'onde, l'étendue d'un domaine fixé. La dispersion est obtenue au moyen de prismes ou de réseaux.
- Non dispersifs : Ces appareils utilisent la totalité du spectre émis par la source.

Un analyseur IP non dispersif est constitué de deux cuves parallèles, l'une étant la cellule de référence remplie d'un gaz neutre, en général N₂, l'autre la cellule d'analyse remplie de l'échantillon à analyser.



Deux faisceaux IR traversent ces cellules où il n'est absorbé que dans la cellule d'analyse. Un récepteur constitué de deux compartiments, remplis du gaz à analyser, absorbe l'énergie résiduelle. Ceci provoque un échauffement du gaz de chaque compartiment ce qui se traduit par une pression différentielle mesurée par un amplificateur et traduite en concentration.

Chaque molécule absorbe une longueur d'onde d'une façon caractéristique, appelé « empreinte digitale », si bien que tous les composés moléculaires peuvent être identifiés sur la base d'un spectre d'absorption à l'exception

des molécules monoatomiques et diatomiques symétriques. L'analyse peut se faire jusqu'à trois composants simultanément.

4.3. Loi de Beer-Lambert

(Source : Wikipédia) La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré. La loi de Beer-Lambert n'est cependant valable que sous certaines conditions : la lumière doit être monochromatique, la concentration des solutions doit être faible (de l'ordre de 10^{-4} mol/L), les solutions doivent être homogènes et le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha X}$$

Avec :

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente ;
- I est l'intensité de la lumière sortante ;
- α est le coefficient d'absorption ;
- X est la longueur du trajet optique.

La valeur du coefficient d'absorption α varie entre différents matériaux et aussi avec la longueur d'onde pour un matériau particulier.

L'analyse continue des gaz utilise l'absorption dans le visible, dans l'UV et dans l'IR, en se basant sur la loi de Beer-Lambert

5. Hygromètres

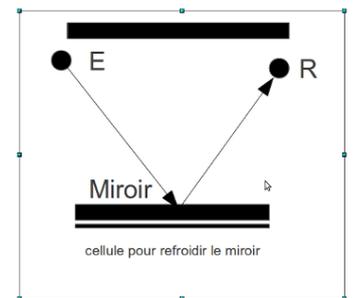
L'hygromètre est un appareil qui permet de mesurer le taux d'humidité relative de l'air. La mesure est donc comprise entre 0 %HR et 100%HR.

5.1. Condensation de surface

(Source : Wikipédia) Ce système fut inventé par John Frederic Daniell en 1827. Il est fondé sur la mesure de la température du point de rosée. Cet appareil sert à mesurer l'humidité dans un mélange gazeux. On injecte le gaz sous un débit contrôlé. Ce fluide entre ensuite en contact avec un miroir placé dans l'appareil. Un faisceau lumineux est réfléchi sur le miroir et il est envoyé à un récepteur.

Par la suite, on refroidit le miroir jusqu'à ce que de la condensation se forme sur ce dernier. À ce moment, le faisceau lumineux est atténué. Un microcontrôleur enregistre alors la température ambiante et la température du miroir (température humide). Avec ces deux résultats, on peut trouver l'humidité relative à l'aide d'une charte (diagramme psychrométrique) entrée dans le microcontrôleur. Le résultat est ensuite affiché sur un écran en pourcentage.

Une boucle d'asservissement permet de contrôler la température du miroir et de maintenir une buée d'épaisseur constante. L'erreur est de $\pm 0,3$ % pour des humidités comprises entre 0 % à 100 %. Encore aujourd'hui, il existe des modèles manuels. Dans un tel système l'opérateur doit vérifier de manière visuelle l'apparition de buée sur le miroir et noter les températures.



5.2. Variation d'impédance

(D'après Wikipédia)

5.2.1. Hygromètre capacitif

On mesure la capacité d'un condensateur dont le diélectrique est hydrophile. Pour mesurer l'humidité de l'air, on utilise généralement l'oxyde d'aluminium comme diélectrique. Le condensateur doit avoir une armature poreuse pour faciliter le passage de l'air dans le diélectrique. On utilise une électrode craquelée pour obtenir cette caractéristique.

Dans la formule $C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{e}$, c'est la permittivité relative du diélectrique qui varie en fonction du taux d'humidité.

Cette méthode s'applique aussi aux solides. La capacité diélectrique de l'eau est de 80 et celle des solides est généralement inférieure à 5. En comparant la capacité d'un échantillon sec et d'un échantillon humide, on obtient une droite. On peut alors trouver le pourcentage d'humidité dans notre solide selon sa capacité.

5.2.2. Hygromètre résistif

Pour mesurer l'humidité de l'air, on emploie généralement des résistances au chlorure de lithium. Ce matériau hygroscopique possède une grande résistance lorsqu'il est sec et une faible résistance lorsqu'il est humide. Comme ce type de capteur ne permet de mesurer l'humidité que pour une faible plage, il faut raccorder plusieurs cellules qui ont une sensibilité différente. Comme la résistance varie avec la température, il faut employer une thermistance pour ne pas fausser les résultats. On obtient alors une plage qui varie de 5 % à 95 % avec une précision de $\pm 5 \%$.

On peut aussi mesurer des solides de cette façon. Plus un solide est humide, plus sa résistance sera faible. On applique donc une tension aux bornes de deux électrodes et on lit le courant obtenu. Cette technique est peu fiable, car plusieurs facteurs externes (ph, densité, etc.) peuvent faire varier la résistance d'un solide de même type.

6. Analyseur de pH

6.1. Rappels

Le potentiel hydrogène, noté pH, est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène H⁺ en solution.

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

Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Ainsi, dans un milieu aqueux à 25 °C :

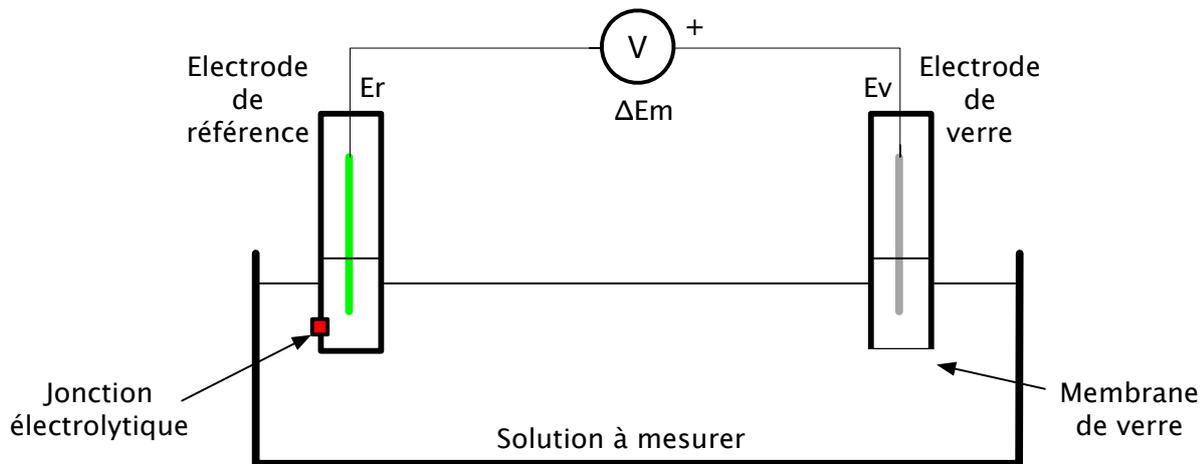
- Une solution de pH = 7 est dite neutre ;
- Une solution de pH < 7 est dite acide ; plus son pH s'éloigne de 7 (diminue) et plus elle est acide ;
- Une solution de pH > 7 est dite basique ; plus son pH s'éloigne de 7 (augmente) et plus elle est basique.

Quelques valeurs de pH :

Substance	pH approximatif		
Acide chlorhydrique (1 mol/L)	0	Eau pur	7
Acide d'un accumulateur ou batterie	0,8	Sang	7,4
Acide gastrique	2	Eau de mer	8,2
Jus de citron	2,5	Savon	10
Cola	2,5	Eau de javel	11,5
Vinaigre	2,7	Chaux	12,5
Jus d'orange	3,5	Soude caustique	14
Vin	4		
Café	5		
Lait	6,5		

6.2. Électrode de verre

Une mesure de pH fait intervenir deux électrodes : l'électrode indicatrice (aussi appelée électrode de verre) et l'électrode de référence. Ces deux électrodes sont souvent regroupées dans un même corps et donnent naissance à une seule électrode appelée électrode combinée.



Lorsqu'une électrode de verre et une électrode de référence sont plongées dans une même solution, il se crée une pile galvanique. La différence de potentiel dépend des deux électrodes. Idéalement, le potentiel de l'électrode de référence (E_r) reste constant alors que le potentiel de l'électrode de verre (E_v) va varier en fonction des variations du pH à mesurer.

La différence de potentiel mesurée est définie par la Loi de Nernst :

$$\Delta E_m = E_v - E_r = E'(T) + R \times T \times \ln(a_{H^+}) / F ;$$

Où :

- ΔE_m : Différence de potentiel mesuré (mV) ;
- E_v : Potentiel de l'électrode indicatrice (mV) ;
- E_r : Potentiel de l'électrode de référence (mV) ;
- $E'(T)$: Constante fonction de la température (mV) ;
- R : Constante des gaz parfaits (8,3144 J/K) ;
- T : température absolue (K) ;
- F : Constante de Faraday (96485 C).

Remarques :

- Les mesures de pH de solutions aqueuses à l'aide d'une électrode de verre nécessitent au préalable une procédure d'étalonnage avec des solutions étalons de pH connus.
- Les effets de la température sur E' ne sont pas négligeables. On peut être amené à mesurer la température de la solution à mesurer, ou d'utiliser une électrode équipée d'un capteur de température.