



Capteur optique LDO d'Hach Lange : un caps à changer tous les deux ans

## ANALYSE INDUSTRIELLE

# L'oxygène dissous : la mesure optique, inéluctablement

▼ Optode contre électrode ? A peine engagé, le combat semble déjà gagné. Pendant des décennies, la méthode électrochimique a monopolisé le terrain, faute d'adversaire. Aujourd'hui, la mesure optique par fluorescence étale à l'évidence ses atouts : la maintenance, la maintenance et encore la maintenance. Pour la surveillance de l'eau, deux fournisseurs majeurs, Hach Lange et Endress + Hauser, ont déjà fait le pari.

**A**ttention, il serait faux de dire qu'une optode plongée dans une eau boueuse n'exige aucune maintenance pendant cinq ans. Mais par rapport à une électrode de Clark, cela n'a rien à voir. Un coup d'éponge suffit quand, pour une électrode, il faut rajouter de l'électrolyte, déboucher, voire changer la membrane, réétalonner... Et encore cette petite tâche ménagère s'avère

nécessaire une fois tous les quinze jours, alors que le véritable contrôle technique de l'électrode doit être répété quotidiennement.

« C'est la percée technologique la plus importante pour la surveillance continue et le contrôle de l'oxygène dissous depuis 50 ans », affirme Patrick Aubin, représentant en France d'Environmental Instruments, une PME américaine qui a développé la première ce type de sondes basées sur la

méthode électrochimique (les plus répandues étant les électrodes de Clark) ont jusqu'à ce jour dominé la mesure de l'oxygène dissous sur site, c'est qu'elles étaient pratiquement sans concurrentes.

L'arrivée du capteur optique change la donne. Il est présenté pour la première fois en France en 2002 au salon Pollutec en France par la société norvégienne Aanderaa\* (distribuée par Néréides). Puisque la molécule diatomique de l'oxygène n'absorbe pas en infrarouge, le principe optique fait appel à une molécule fluorescente. Celle-ci, enrobée dans une membrane, réémet une lumière dont l'intensité et le temps de réémission sont respectivement d'autant plus faibles et d'autant plus longs, que la concentration en oxygène est grande. « Les premiers curieux ont été les laboratoires et instituts de recherche qui ont voulu tester l'équipement, explique Olivier Brocandel, ingénieur Projet chez Néréides. Depuis l'an dernier, ce sont vraiment les exploitants qui s'y intéressent ». En fait, de l'autre côté de l'Atlantique, le principe est déjà connu. Dès 1997, Environmental Instruments développe et brevète la sonde optique Fluoroprobe. La technologie faisant rapidement ses preuves sur le terrain, son intérêt n'échappe pas aux ténors de l'instrumentation. Spécialiste du contrôle de l'environnement, Hach Lange lance sa

sonde LDO, en 2003, en version fixe puis portable. Le spécialiste du contrôle de la qualité de l'eau abandonne complètement la commercialisation des électrodes à membrane au profit des capteurs optiques. « L'intérêt est tellement évident en terme de maintenance que l'industriel n'a aucune hésitation. Depuis le début de l'année 2005, nous avons vendu 200 équipements fixes. Pour nous, c'est déjà un succès commercial ». Enfin, en septembre dernier, Endress + Hauser présente son capteur COS61, lui aussi pour le domaine de l'environnement.

Autre signe : en août de cette année, l'organisme américain ASTM (American Society for Testing and Materials) a standardisé la méthode optique, au même titre que la méthode de titration Winkler (méthode A de laboratoire) et la méthode électrochimique (élec-



Environmental Instruments s'engage avec une garantie de cinq ans.

### L'essentiel

- ▶ La méthode optique pour la mesure d'oxygène dissous pourrait prendre le dessus sur la méthode électrochimique
- ▶ 1<sup>er</sup> atout : très faible maintenance (aucun électrolyte ou aucune membrane à changer)
- ▶ 2<sup>ème</sup> atout : une méthode sans consommation d'oxygène dans le milieu
- ▶ 3<sup>ème</sup> atout : peu de facteurs d'influence
- ▶ Application principale : le contrôle des bassins d'aération dans le traitement biologique de l'eau



Aqualyse a intégré un capteur optique d'O<sub>2</sub> dans une sonde multi-paramètre qui mesure aussi la température, la conductivité, le pH, le redox, le niveau, la salinité, la turbidité, l'ammonium, les nitrates, les chlorures... Il peut être immergé jusqu'à 250 mètres de profondeur.



Optode  
Le capteur d'Andera : mesure in situ dans une rivière.

trodes à membrane, méthode B). Force est de constater que peu de principes de mesure ont bénéficié aussi rapidement (moins de dix ans) d'une telle reconnaissance.

## Peu de maintenance, peu de compétence

Le premier avantage, on l'a déjà dit, est la maintenance. Aucun consommable, aucune pièce à remplacer. Ceci participe à une réduction des heures perdues en maintenance et élimine les coûts liés au changement de pièces détachées. « Peu de maintenance signifie aussi moins de besoins en compétences, souligne Cédric Fagot, chef produit chez Endress + Hauser. On s'ouvre ainsi le marché des petites exploitations généralement sous-instrumentées faute de personnels »

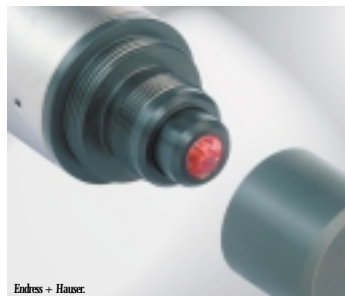
Une autre caractéristique très importante est que le capteur à fluorescence ne consomme pas l'oxygène et ne nécessite aucun débit pour son fonctionnement. C'est encore un avantage par rapport aux sondes électrochimiques qui consomment l'oxygène de l'eau. Pour renouveler ce dernier à proximité de la sonde, il faut alors qu'il y ait un débit d'eau. Si celui-ci n'existe pas, il faut en créer un (par un système d'agitation). De plus, les microorganismes vivant dans l'eau, qui consomment eux aussi de l'oxygène, recouvrent

progressivement la membrane et provoquent l'épuisement rapide de l'oxygène derrière la membrane. « L'optode elle aussi peut se recouvrir de biomasse, précise M. Aubin, mais elle nécessite simplement un nettoyage et retrouve son fonctionnement sans avoir besoin d'étalonnage ». Pour Olivier Brocandel, (Néréides), le troisième atout du capteur optique réside dans le fait qu'il s'agit d'une mesure absolue. Elle est indépendante des facteurs extérieurs. « Elle permet par exemple de réaliser des profils de taux d'oxygène dans l'eau de mer, alors que la pression, la température ou la salinité varient fortement en fonction de la profondeur. Ces facteurs d'influence rendent impossible une telle étude avec des électrodes de Clark ».

## Surveillance de l'eau

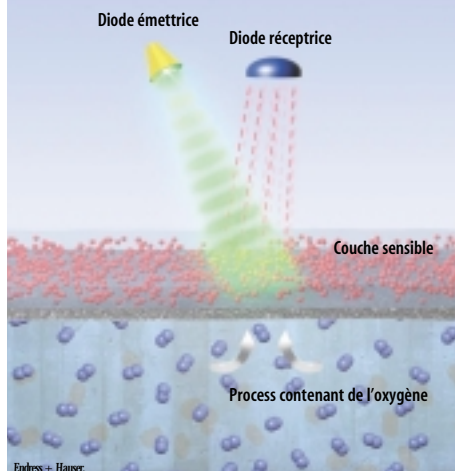
L'application de choix est le contrôle de la qualité de l'eau, tout particulièrement au niveau du traitement biologique dans les bassins d'aération. « C'est là l'essentiel du marché de la mesure d'oxygène dissous », précise M. Molinier (Hach Lange). Il y a aussi le domaine de la surveillance des eaux de rivière. Toujours, dans le traitement de l'eau, l'optode permet également de répondre à des applications sur lesquels les capteurs électrochimiques restaient inopérants. « C'est le cas par exemple du traitement des graisses, poursuit M. Molinier ; là où un capteur à membrane se bouche en quelques heures, un capteur optique garde toute sa fiabilité avec un simple nettoyage hebdomadaire ».

Endress + Hauser propose son capteur optique pour les applications environnementales. Il conserve (du moins pour l'instant) sa tech-



Endress + Hauser.  
Le tout dernier : le COS61 d'Endress + Hauser.

## Construction du capteur



L'oxygène dissous dans l'eau migre vers le capteur. Il s'associe à un composé fluorescent présent dans la couche sensible et provoque par fluorescence une émission rouge quand il est stimulé par une diode laser bleue. Le composé fluorescent n'est pas consommé dans le process. De même l'oxygène n'est ni consommé ni chimiquement altéré. Le changement de couleur est détecté derrière le capteur au côté opposé à l'eau. La partie optique est isolée du process.

nique ampérométrique pour les autres secteurs comme l'agroalimentaire. « Notre capteur à membrane conserve une avancée en terme de précision mais surtout il répond aux normes en vigueur pour la sécurité alimentaire », souligne M. Fagot.

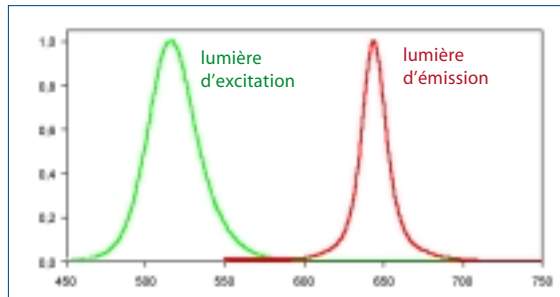
## Comparatif des méthodes

	Ampérométrique	Optique
Précision	Elevée	Moyenne
Répétabilité	Elevée	Moyenne
Temps de réponse	Lente à moyenne	Rapide
Mesures de traces	Oui	Non (< 10 ppb)
Plage de mesures	Jusqu'à 60 mg/l	< à 20 mg/l
Influences extérieures (pression, débit, salinité...)	Elevée	Faible
Influence H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub>	Elevée	Faible
Maintenance	Lourde	Légère

Source Endress + Hauser

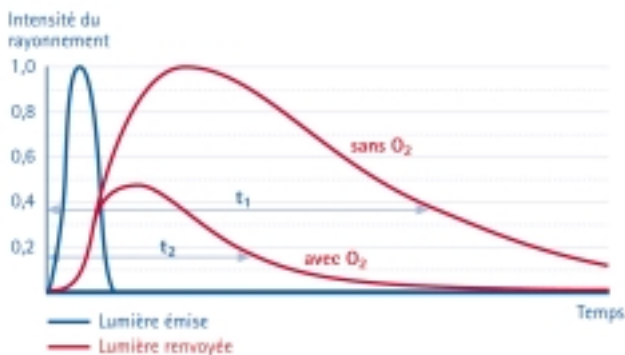
## Principe de la fluorescence

- Une molécule ou atome est excitée à un niveau élevé en énergie par absorption d'énergie. Ensuite, la molécule libère cette énergie tout en émettant une radiation électromagnétique
- L'intensité de la lumière émise est directement proportionnelle à l'intensité de la lumière excitante et à la concentration en oxygène



une molécule spécifique est enrobée dans une membrane perméable aux gaz et donc à l'oxygène. Cette molécule agit comme un luminophore. Excitée par la présence d'une lumière bleue/verte, la molécule renvoie une lumière rouge.

## Influence de l'oxygène



- **La mesure du temps de réponse permet de déterminer la concentration en oxygène**
- **La mesure de l'amplitude de la réponse qualifie la durée de vie de la membrane et le fonctionnement du capteur**

En présence d'oxygène, une partie de l'énergie est absorbée par les molécules, ce qui entraîne une fluorescence plus faible en intensité. La lumière est émise également avec un certain retard.

D'une manière générale, s'il y a une limitation de la méthode optique elle se situe dans la mesure des faibles traces. « En dessous des 10 pph, la mesure devient trop imprécise », souligne M. Aubin. Mais cette restriction ne concerne pas le

domaine de l'eau où le taux d'oxygène mesuré se situe plutôt au niveau de la saturation (à 25 °C, le taux de saturation de l'oxygène dans l'eau correspond à 8,3 mg/litre). Avec quelques variantes selon les constructeurs, la

plage de mesure d'un capteur optique se situe entre 0,16 et 16 mg/l. Quant aux précisions annoncées, de l'ordre de 1 à 2 %, elles aussi restent suffisantes pour les applications environnementales.

## Des différences entre fournisseurs

Il existe certainement quelques différences entre les optodes du marché. Sans qu'on puisse en savoir beaucoup plus. Au moins pour des raisons de brevet, il est probable que chacun y va de sa molécule fluorescente. Les fournisseurs interrogés préconisent le changement de l'extrémité de la sonde qui contient la membrane imprégnée de cette molécule, Hach Lange l'appelle "caps". Endress + Hauser a fait l'effort de la traduction et parle de "capuchon". « Au lancement du produit, nous préconisons un changement annuel du caps, indique M. Molinier (Hach Lange). Aujourd'hui, avec le retour d'expérience, une fois tous les deux ans nous paraît largement suffisant ». Seule la sonde d'Environmental Instruments est présentée sans la nécessité de changer régulièrement la membrane. « La société américaine, qui a la plus longue expérience de cette technologie, est la seule à s'engager sur une garantie de cinq ans, sans changement d'aucune pièce », précise M. Aubin.

D'autres différences portent sur la construction du capteur, sur la taille, sur son adaptation à des applications spécifiques et ... sur le coût.

En théorie, une sonde optique à l'achat est plus onéreuse qu'une électrode à membrane : quelques milliers d'euros. Il faut cependant nuancer : Il existe des électrodes à membrane de haute précision tout aussi chères. Ensuite, les fournisseurs d'instrumentation comme Hach Lange ou Endress + Hauser peuvent se permettre de faire quelques sacrifices sur les marges. « On reste dans le même ordre de prix qu'une électrode », souligne M. Fagot. Hach Lange associe la sonde à un nouveau transmetteur numérique multiparamètre : « Le client est même gagnant puisqu'il achète un seul transmetteur pour plusieurs sondes de mesure », précise M. Molinier. « Proposé entre 2500 et 4000 euros (selon le type de sortie analogique ou numérique), l'optode d'Aanderaa constitue un investissement important, reconnaît M. Brocandel, mais sa conception lui permet de répondre à des applications plus difficiles notamment sur les eaux de rivières ou dans les océans ». Si des divergences entre fournisseurs existent pour le prix à l'achat, ces derniers restent unanimes sur un point : les gains de maintenance réalisés à l'exploitation.

Marie-Pierre Vivarat-Perrin

\*Le produit a été Lauréat du Palmarès Technologique de la revue Mesures