

Guide d'achat

INSTRUMENTATION DE PROCESS - MESURES PHYSICO-CIMIQUES

Les mesures de pH industrielles



Dans l'industrie, les électrodes de verre s'enveloppent dans des matériaux robustes...

L'électrode de verre, toute menue, toute transparente, reste la méthode de choix pour la mesure de pH.

La mesure de pH n'est pas une science exacte. Une façon de dire qu'il s'agit d'une mesure délicate, voire compliquée. S'il y a un problème, on est au moins sûr qu'il ne vient pas du choix de la technique, puisqu'il n'y en a qu'une: l'électrode de verre (enfin presque, il existe aussi les électrodes Isfet proposées par un tout petit nombre de fournisseurs). Le tout est de choisir la bonne électrode parmi les centaines de modèles proposés par les fournisseurs. Et là, l'expérience compte avant tout. Ensuite, il faut savoir bien l'entretenir, la nettoyer, l'étalonner, bref, la cajoler aussi régulièrement que possible. Pour minimiser cette satanée maintenance, et marquer leurs différences, les fournisseurs proposent, depuis plusieurs années déjà, leurs propres petites astuces: une électrode de référence en bois chez l'un, pas de référence du tout chez un autre ou encore trois électrodes. Parmi les autres évolutions: les électrodes numériques, les connectiques étanches, les fonctions d'autodiagnostic, les étalonnages automatiques et la douche systématique.

Qui dit pH dit eau. On trouve donc des mesures de pH dans l'industrie dès qu'il y a un petit peu d'eau, c'est-à-dire souvent et partout: en papetterie, dans l'agroalimentaire, dans l'industrie pharmaceutique, beaucoup dans l'Energie, pour la production de vapeur, sur le traitement des eaux et le rejet des effluents industriels...

trode doit être considérée comme un consommable qui se remplace assez souvent: une fois par an en moyenne, (parfois plus, parfois moins).

Très schématiquement, on peut diviser ce marché en deux: les applications faciles et les applications difficiles. Les premières sont des mesures dans des milieux pas trop sales, ni trop acides, ni trop basiques, dans des conditions de température ou de pression

raisonnables. Elles représentent la majorité des applications. « Les industriels sont aujourd'hui satisfaits des moyens de mesure qui sont disponibles sur le marché », indique Daniel Bureau, responsable produits "analyse liquide" chez ABB. Ils ont leurs habitudes, leurs fournisseurs et, si tout marche bien, ne veulent surtout pas en changer ». Pour les installations fournies clés en mains par des intégrateurs, les utilisateurs finaux, s'ils doivent changer leurs équipe-

L'essentiel

- L'électrode de verre est la seule technique pour mesurer le pH... (ou presque).
- Les fournisseurs peuvent jouer sur de nombreux paramètres pour trouver l'électrode qui correspond le mieux à l'application
- Ils ont développé différentes astuces pour diminuer la fréquence de nettoyage et d'étalonnage des électrodes
- Ils proposent également des accessoires ou des systèmes pour automatiser ces deux opérations de maintenance

Les plus gros producteurs comme Endress + Hauser, Yokogawa, Mettler Toledo, ABB, voire Jumo Régulation comptent leurs électrodes, en sortie de fabrication, par centaines de milliers. C'est dire si, dans le marché de l'instrumentation, ce paramètre est important. Pour relativiser et mettre en rapport le nombre d'électrodes produites avec le nombre d'applications effectivement réalisées, il faut préciser qu'une élec-



Choix des électrodes, choix des électroniques... face à l'embarras du choix, le rôle du fournisseur, fort de son expérience, est aussi de guider l'utilisateur.

ments, s'appliqueront également à reprendre exactement le même modèle. Dans ces conditions, il est difficile pour les fournisseurs de se battre et d'acquiescer de nouvelles parts marchées.

L'autre partie du marché touche les applications dites difficiles. « Quand on se dit que le pH, c'est le début des ennuis », ironise M. Bureau. On pourrait alors se demander si un autre paramètre, conductivité, redox ou autre ne pourrait pas faire l'affaire, parce que la mesure est plus simple, le capteur moins fragile, la maintenance plus facile... Surveiller une neutralisation, réguler une floculation, suivre les propriétés gustatives d'un produit, les mesures de pH ne se remplacent pas aussi facilement. Et ce sont aussi sur ces applications difficiles que les spécialistes peuvent faire valoir leur savoir-faire. « C'est là que la partie devient intéressante ! », poursuit M. Bureau.

Des modèles à la pelle

Les fabricants ont dans leur panel une bonne vingtaine de paramètres qu'ils peuvent modifier au gré des applications. La combinaison de ses variantes leur offre un choix d'électrodes généralement de plusieurs centaines de modèles. Le premier élément concerné est le bulbe de verre, fragile, sujet à l'encrassement, le plus exposé aussi aux conditions du process. Les fournisseurs jouent sur la qualité du verre, son épaisseur, sa résistance électrique. Il existe des verres "haute alcalinité", "basses températures", "spécial HF" (le fluorure d'hydrogène attaque ordinairement le verre...). La forme compte aussi : bulbe sphérique ou bulbe plat ? L'un présente une plus grande surface d'échange, l'autre s'encrasse moins facilement. Il existe des électrodes qui tiennent debout sur des surfaces planes. Il existe des sondes à bout pointu pour mesurer le pH dans le gras des jambons ou à bout plat pour s'insérer dans les énormes rouleaux de papier en sortie de papeterie.

Autres sujets de diversité : le matériau de la sonde : verre, époxy, acier inoxydable, plastique que ce soit du Peek, du Teflon ou tout autre polymère capable de résister aux milieux réactionnels corrosifs.

Une électrode industrielle, c'est aussi un raccord process, un filetage, un agrément Atex pour utilisation en zone dangereuse, un agrément FDA pour les applications agroali-

Et tous les moyens sont bons, pour protéger l'électrode. Fourreau protecteur, chambre à circulation... Ou encore un pommeau de douche sur sa tête, qui la nettoiera régulièrement des salissures du process



mentaires ou pharmaceutiques. Ainsi, la plupart des fabricants d'électrodes ont tout ça dans leur offre. Et à la demande d'un industriel, ils peuvent proposer une combinaison spécifique de tous ces paramètres. « Il nous arrive fréquemment de fabriquer un modèle pour une seule application », souligne Monique Gros, technico-commercial chez Yokogawa.

L'expérience, avant tout

Car, en mesure de pH, l'épaisseur du catalogue ne suffit pas. « Il ne s'agit pas d'une science exacte, poursuit Mme Gros. Le premier atout du fournisseur est son expérience ». Ceci est d'autant plus vrai que les usines perdent leurs spécia-

listes "analyses". Dans la relation commerciale, le fournisseur est souvent le seul expert. Et pour le pH, il ne suffit pas de définir, comme pour un débitmètre ou un capteur de pression, une taille de diamètre ou le type de raccord « On a beau avoir un catalogue avec des centaines d'électrodes pour répondre à toutes les applications, on ne peut jamais être certain sur le papier qu'on aura choisi la bonne électrode, indique Olivier Pichon, chef produits Analyse chez Endress + Hauser. Il faut parfois plusieurs essais pour trouver la bonne électrode ».

Cela veut dire aussi que le fournisseur expérimenté aura fait beaucoup d'essais et se sera beaucoup trompé. Il arrive que lorsque rien ne marche, le client doit se tourner vers un autre fournisseur. Leçon d'humilité, la mesure de pH, c'est reconnaître parfois qu'on ne sait pas faire.

Pour se distinguer des uns des autres, avec une simple électrode de verre pour principe de mesure, les fournisseurs doivent faire preuve d'un peu d'imagination. Innover pour améliorer la mesure et surtout limiter ou faciliter la maintenance. Chacun y va de ses petites astuces. La plupart d'entre elles porte sur l'électrode de référence. « 95 % des soucis proviennent de l'électrode de référence », note M. Bureau (ABB). Et, plus précisément de la solution liquide saturée en sel (le plus souvent du KCl, mais ça peut être aussi du KNO₃

L'électrode incassable ou la percée timide de l'Isfet

L'électrode incassable, ils en rêvent tous et en parlent depuis si longtemps. A la fin des années 1980, le concept ISFET (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*) a suscité pas mal d'espoir : pas de verre, et un capteur tout petit réduit à une puce sur silicium. Il s'agit d'implémenter sur un transistor MOS une membrane sensible aux ions : ions hydrogène pour la mesure de pH, mais aussi d'autres ions pour la détection de gaz par exemple. Les débuts de cette technologie sont difficiles et les capteurs Isfet restent longtemps dans les laboratoires. Pour les applications industrielles, côté encrassement, elles n'ont rien à envier aux électrodes de verre classiques, sans compter l'attaque chimique du semi-conducteur. Il y a quelques années, nouvelle tentative, plusieurs fournisseurs relancent l'électrode Isfet. Même si le principe aujourd'hui fonctionne, le succès est mitigé. Certains fournisseurs comme *Mettler Toledo* ou

Endress + Hauser ne la préconisent que sur certaines applications, lorsque l'utilisation de verre est interdite, dans l'alimentaire ou la pharmacie. Mais le marché est difficile : sur ces applications, les industriels ont déjà leurs habitudes en faisant des contrôles ponctuels par prélèvement. « S'ils comparent les mesures en continu, ils voient forcément des écarts et prennent conscience des risques d'encrassement et la charge que représente la maintenance », indique Olivier Pichon (*Endress + Hauser*). Seule *Honeywell* propose l'électrode Isfet d'une manière quasi systématique. « Nous travaillons depuis de longues années sur le principe, souligne Dominique Choquet, directeur des ventes chez *Honeywell IMC-France*. Aujourd'hui, nous sommes en mesure de la proposer pour toutes les applications. L'industriel peut choisir entre une électrode Isfet ou une électrode de verre ».

Offre des fournisseurs*

Fournisseurs (marques distribuées)	Types d'électrodes	Types de montage	Transmetteurs	Autres équipements ou autres caractéristiques
ABB Entrelec Division Instrumentation	Electrodes de verre (liquide/gel/bois) Conditions maximales : 140 °C, 21 bar Sondes stérilisables, Sondes pour eaux ultrapures Fonctions d'auto-diagnostic	A insertion, à circulation tubes rétractables, tubes plongeurs avec ou sans système de nettoyage	Transmetteurs 1 ou 2 voies pour mesures redondantes et/ou complémentaires (pH, conductivité, Redox...)	Processus automatique de nettoyage, système de douche dans la sonde, fréquence programmable de lavage, du temps d'aspersion et de reconditionnement du capteur
Ahlborn (Bamo Mesures, Prominent...)	Electrodes de verre (gel liquide/solide) Electrodes à piquer dans des milieux mi- durs ou pâteux	A insertion, à circulation (chambre de passage)	Transmetteurs et centrales d'acquisitions, sorties 4-20 mA, RS232, Ethernet, Radio	Systèmes d'étalonnage automatiques Connecteurs Almemo préprogrammés avec stockage de données
Aqualyse	Electrodes de verre (gel liquide/solide) Electrodes différentielles avec 3 électrodes (minimise le colmatage de la jonction et les boucles de masse)	A insertion, à circulation (chambre de passage), systèmes rétractables	Transmetteurs 2 ou 4 fils	Système automatique pour le nettoyage et l'étalonnage des électrodes
Emerson Process Management	Electrodes de verre (gel liquide/solide) Electrodes pour eaux ultrapures (conducti- vité < 1 µS/cm) Sondes stérilisables à la vapeur	A insertion, à circulation (chambre de passage), tubes rétractables	Transmetteurs 2 ou 4 fils, Version Atex, HART ou Fieldbus Foundation Pour 1 ou 2 voies d'entrées	Jonction brevetée de forme hélicoïdale en polypropylène qui oppose une forte résistance aux dépôts et incrustations
Endress + Hauser	Electrodes de verre (gel liquide/gel solide, à écoulement de KCl) Electrodes numériques. Verres spécifiques. Electrodes stérilisables Electrodes Isfet	Support à immersion pour montage en réservoir, à circulation, support fixe pour installation en ligne, sondes rétractables	Transmetteurs 2 ou 4 fils, version Atex Technologie Memosens Interchangeables en conductivimètre Fonctions d'auto-diagnostic	Nettoyage automatisé Chambre de maintenance sur sonde rétractable Système complet pour le nettoyage et l'étalonnage automatisés
Hach Lange	Sondes pH différentielles (sans électrode de référence, augmentant la durée de vie). Sondes numériques avec reconnaissance automatique	A insertion, à circulation (chambre de passage). Tubes rétractables	Transmetteurs 2 ou 4 fils, numériques, multivoies et multi paramètres	Systèmes automatiques pour le nettoyage chimique ou par air. Etalonnages automatiques des électrodes sur process
Honeywell	Electrodes de verre (gel liquide/solide) Capteurs de température intégrés Sondes pour eaux ultrapures Electrodes Isfet certifiées 3A et FDA	A insertion A circulation Tubes rétractables Systèmes de douille de sécurité	Transmetteurs 2 ou 4 fils, Version Atex 1 ou 2 entrées Configuration par PDA Option: régulation PID	Le module électronique peut se monter directement sur la sonde (avec ou non afficheur)
Jumo Regulation	Electrodes de verre (gel liquide/solide) Différents types de verre selon les températures, les concentrations... Diaphragme circulaire ouvert avec remplissage gel Capteurs de température intégrés	A insertion, à circulation (chambre de passage), tubes rétractables Option pour utilisation en montage horizontal	Transmetteurs 2 ou 4 fils Convertisseur d'impédance pour les grandes longueurs de câble	Electrodes combinées (pH, redox, température) Exécutions sur plan réalisables à la demande Kit d'alimentation continue de KCl Armature plongeante pour bacs
Mettler Toledo	Electrodes en verre (gel liquide/solide) Systèmes brevetés Argenthal (minimise la contamination); Equithal (réponse rapide), électrodes à 3 frittés Electrodes Isfet	Mesures en laboratoire, portables, en batch	Transmetteurs ou pH-mètres	Mesure en milieux solides ou semi solides, non aqueux, en milieu HF, pour les industries du papier... Electrodes combinées avec température, conductivité, Redox
Mettler Toledo Analyse Industrielle	Electrodes de verre (gel liquide/solide) Electrodes combinées (pH, redox, température...). Electrodes Isfet	A insertion, supports rétractables (manuel, pneumatique), supports Atex, sanitaires...	Transmetteurs 2 ou 4 fils, Version Atex, Hart, Profibus, FF. Gestion de capteurs intelligents. Version régulateur	Systèmes automatiques pour le nettoyage et/ou l'étalonnage des électrodes sur process Transmetteurs multiparamètres
Swan Instruments d'analyse	Electrodes de verre (liquide/gel) pour eaux potables, usées (réserve de sel), vapeurs (résistances mécanique et chimique)	système à chambre de mesure (pouvant recevoir deux capteurs)	Modules de mesure et de régulation	Compensation en température Valeurs programmables des solutions étalons Fonctions d'auto-diagnostic Mesures combinées (Redox, conductivité)
Système C Industrie (Broadley James, YSI, Groton)	Electrodes en verre (gel liquide/solide) Electrodes à piégeage d'ions / bulbes pour haute température et haute pression. Electrodes stérilisables	A insertion, à circulation (chambre de passage), différents types de systèmes rétractables	Transmetteurs 4 ou 2 fils, version Atex Transmetteurs/Régulateurs	Préleveur automatique d'échantillon Mesures jusqu'à 120°C et 21 bar
Testo	Electrodes de verre (gel liquide/solide) Sondes pour produits alimentaires portables		Electronique embarquée dans la sonde	Solution de stockage gélifiée pour éviter l'écoulement. Bouteille de solutions tampons avec doseur et anti-retour
Yokogawa (Yokogawa, Pfaudler, Hamilton)	Electrodes de verre (gel liquide/solide, à écoulement de KCl). Verres spécifiques Electrodes combinées ou triples Electrodes pour biotechnologie	A insertion, circulation, tubes rétracta- bles, sondes plongeantes avec différents types de porte- électrodes	Transmetteurs 2 ou 4 fils, Version Atex, Sortie Hart, Profibus	Système de nettoyage automatique par giclé avec réglage de la durée et la fréquence du nettoyage. Autodiagnostic, contrôle du temps de réponse...

*Liste non exhaustive.

ou d'autres sels) dans laquelle baigne le système de référence (le plus souvent le couple Ag/AgCl). Cette solution, par l'intermédiaire de la membrane de verre et des jonctions, se retrouve en contact avec le milieu réactionnel. Elle subit donc les influences, qu'il s'agisse de la température, de la pression ou des polluants qui viennent contaminer l'électrode.

Electrodes de référence, liquides ou solides

Pour cela, les fournisseurs d'électrodes industriels ont développé depuis quelques années déjà, des gels ou des polymères plus ou moins solides, en remplacement des solutions liquides classiques, qu'on retrouve dans les laboratoires. Face à un milieu gélifié, les polluants ou salissures ont plus de peine à pénétrer. « La version "polymère" est préconisée pour sa stabilité chimique. La version "gel" résiste mieux aux hautes températures, notamment dans les procédés avec stérilisation en place », explique Cédric Lefevre, technicien SAV, chez Mettler Toledo Analyse Industrielle. Quant à ABB, il propose des électrodes en bois. Celui-ci est imprégné et saturé de KCl. « Le bois solide reflue

Attention aux dérives

Les électrodes de pH vieillissent vite et dérivent. Pour cela, elles nécessitent d'être réétalonnées très régulièrement, souvent au moins une fois par jour. Cette dérive est de plusieurs natures : d'une part, la pente de la courbe caractéristique s'affaiblit, d'autre part, l'impédance du signal évolue et enfin le temps de réponse s'accroît considérablement. L'étalonnage doit se faire avec des solutions de pH et de température connues. On utilise deux solutions tampons afin de mettre en évidence la dérive de pente. Pour établir le point zéro mV (correction du décalage), on se place à pH 7. Dans un pHmètre

automatisé, cet ajustement du gain et du décalage de zéro est réalisé en utilisant des potentiomètres numériques. On doit aussi examiner le temps de réponse d'un couple d'électrodes placées dans une solution tampon connue ; s'il dépasse un certain seuil (quelques dizaines de secondes) c'est significatif d'une perte de porosité de l'électrode de verre et il vaut donc mieux changer celle-ci. Notons enfin que les pHmètres ou transmetteurs commercialisés ont généralement une résolution de 0,01 pH, mais leur incertitude n'est le plus souvent que de 0,02 voire 0,1 pH.

les contaminants et amortit les contraintes », souligne M. Bureau. L'électrode supporte des températures jusqu'à 140 °C ou des pressions jusqu'à 20 bar ». (Cette solution vient en fait de la société américaine TBI rachetée, il y a une quinzaine d'années par ABB. Elle a été reprise

par un autre américain, Broadley James, distribué en France par System C Industrie). A partir de 400 à 450 euros, une électrode de bois est deux à trois fois plus chère qu'une électrode à référence liquide. Cette dernière conserve aussi des avantages pour des raisons

Mais où est l'électrode ? tout en dessous, dissimulée par des systèmes qui permettent de la retirer du process pour les opérations de maintenance, nettoyage, étalonnage...



techniques. Elle peut être retenue notamment sur des milieux très résistifs, comme les eaux déminéralisées. La solution liquide diffuse alors du KCl dans le milieu réactionnel et permet ainsi la polarisation de la membrane (c'est-à-dire la création d'une différence de potentiel). « Elle est aussi la mieux adaptée pour des nettoyages sous pression », précise M. Lefebvre (Mettler Toledo Analyse Industrielle).

Hach Lange se distingue quant à lui aussi en s'affranchissant de l'électrode de référence. Celle-ci est remplacée par une autre électrode de mesure plongée non dans le milieu à mesurer, mais dans une solution tampon. L'électronique lit les deux valeurs et fait la différence. La membrane traditionnelle a été en effet remplacée par un "pont salin", moins sensible à l'encrassement. Il se situe à l'extrémité de l'électrode de mesure et la relie électriquement au milieu. La différence ? « Selon la nature plus ou moins propre ou agressive du milieu, la durée de vie d'une sonde différentielle sera de 3 à 5 fois supérieure à celle de la sonde classique, explique Jean-Pierre Molinier, responsable produit chez Hach Lange. Il en est de même pour les opérations de maintenance qui pourront être espacées dans le temps, là encore de 3 à 5 fois ». Pour prouver la longévité du produit, Hach Lange s'engage sur une garantie d'un an à taux plein à laquelle s'ajoute pour la seconde année une garantie à 50 % du prix de la sonde.

Enfin, Aqualyse, une "petite" société française, surtout connue dans le domaine de l'eau, marque sa différence par l'utilisation de 3 électrodes (une de travail, une de référence mesurant le pH différenciellement, en comparaison d'une électrode de masse) « Notre solution permet l'élimination des boucles de masse et de s'affranchir ainsi des parasites électriques. Le

signal de mesure est plus stable, il nécessite moins d'étalonnage, explique Noël Groisard, directeur commercial chez Aqualyse. Autre avantage du système, il limite le colmatage de la jonction ».

Le diaphragme, tout petit mais très important

A l'extrémité de l'électrode, la jonction ou le diaphragme assure le contact physique entre l'intérieur de l'électrode et le milieu réactionnel. Son colmatage entraîne immédiatement une dérive de la mesure. Il ne faut donc pas qu'il soit trop petit, ni trop gros pour éviter un effet mémoire. Diaphragmes en forme d'anneau, frittés céramiques... beaucoup de variantes ont pour objectif de minimiser ces risques d'obstruction. « Avec une électrode à trois frittés, nous créons une triple jonction qui permet de minimiser la contamination par des polluants » explique Charles Arigon, chef de produits chez Mettler Toledo. Quant à Emerson Process Management, sa jonction en polypropylène est brevetée. Sa forme hélicoïdale offre une grande surface d'échange et oppose une forte résistance aux dépôts et incrustations. « Il est possible aussi de ne pas mettre de diaphragme du tout, précise M. Pichon (Endress + Hauser). Dans ce cas-là, le gel de l'électrode de référence est en contact direct avec le milieu. Une telle électrode sera utilisée dans les milieux fortement colmatants ». Et là où les risques de contamination du milieu par le gel sont sans conséquences.

Connectique et numérique

Un autre souci est d'assurer l'étanchéité des électrodes afin qu'elles puissent être immergées dans les process. Tous les risques d'infiltration d'eau et de court-circuit doivent être aussi évités lors des nettoyages et des étalonnages. Il y a deux ou trois ans, Endress + Hauser, a lancé le concept Memosens qui permet de s'affranchir de tout contact métallique entre l'électrode et le câble, le signal étant transmis par induction. « On évite les risques de corrosion et de court-circuit, explique M. Pichon. Il est même possible d'établir le contact avec une présence d'eau dans le connecteur ». Par ailleurs, le signal analogique de l'électrode est converti en signal numérique dans la tête de raccordement.

« Une mesure de pH se fait à haute impédance, la transmission du signal sous forme analogique jusqu'au transmetteur peut être très vite perturbée », poursuit M. Pichon. D'où l'intérêt de la numérisation du signal. « L'électrode numérique simplifie la connectique, améliore la qualité du signal et minimise les problèmes d'humidité dans l'électrode », confirme M. Molinier (Hach Lange).

Malgré les améliorations apportées au niveau de l'électrode, les opérations de nettoyage et d'étalonnage restent cependant indispensa-

Retour à l'école

Acide faible, base forte : s'il y a un paramètre physico-chimique qui est bien étudié à l'école, c'est le pH. Tout lycéen sait au moins que ça s'écrit avec un petit "p" pour potentiel et un grand "H" pour Hydrogène. Le bac en poche, il se souviendra encore quelque temps que le pH caractérise le cologarithme de la concentration d'ions H⁺ dans une solution aqueuse et qu'on le détermine à partir de la mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes. Il lui reviendra alors en mémoire les deux électrodes qui trempent dans un béccher, une électrode de mesure et une électrode de référence. Ainsi, sera-t-il surpris, si au cours de sa vie professionnelle, il rencontre à nouveau ce paramètre, de ne trouver plus qu'une seule électrode. Par archaïsme ou souci de pédagogie, les écoles et universités perpétuent un système à deux électrodes séparées alors que depuis longtemps les électrodes combinées -les deux électrodes sont intégrées dans le même corps- ont été adoptées dans quasi toutes les applications industrielles.

L'électrode de mesure en verre est associée à une électrode de référence (la plus universelle-

ment reconnue est l'électrode Ag/AgCl). Au niveau de l'électrode de verre dont la membrane est très fine, les ions H⁺ diffusent. En milieu alcalin, les ions H⁺ diffusent du verre vers l'extérieur créant une couche de charges négatives en surface de l'électrode et c'est l'inverse en milieu acide. Il en résulte une différence de potentiel entre les deux électrodes qui est reliée à la concentration en ions H⁺ dans la solution selon la loi de Nernst :

$$U = U_0 + 2.3 \frac{RT}{F} \log a_{H^+}$$

dans laquelle U est la ddp entre les deux électrodes, U_0 une constante, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, F le nombre de Faraday, et a_{H^+} l'activité des ions H⁺. Typiquement, la réponse d'un jeu d'électrodes est donc fonction à la fois du pH et de la température de la solution. A 18 °C, une unité pH correspond à 58,16 mV, à 70 °C, elle équivaut à 70 mV. D'où l'importance de la maîtrise de la température. Si la température du fluide varie, la compensation en température est indispensable.

bles. Une fois par jour, une fois par semaine, cela dépend bien sûr des conditions de mesure et des besoins de précision de l'industriel. Les mesures de pH restent une des mesures les plus dévoreuses de temps pour les opérateurs. D'où l'idée des fournisseurs d'apporter des solutions automatisées. Il existe sur le marché trois principaux niveaux d'équipements destinés à faciliter la maintenance des électrodes de pH.

Le plus simple est le "petit accessoire" qui nettoie régulièrement l'électrode avec de l'eau ou un produit de nettoyage. ABB, par exemple, propose une petite douche fixée au-dessus du bulbe qui asperge à volonté l'électrode avec de l'eau ou de solutions nettoyantes.

La maintenance automatique

Pour des mesures en ligne, cette procédure de nettoyage ne peut se faire qu'en dehors du process. L'accessoire de nettoyage doit donc être associé à un mécanisme de rétraction. Le système se complique encore et devient un véritable robot lorsqu'il intègre en plus des procédures d'étalonnage, entre-coupées elles aussi d'opérations de nettoyage.



Endress + Hauser

La numérisation du signal en sortie de l'électrode... une tendance qui améliore la qualité du signal.

On arrive à des solutions relativement onéreuses, au-delà de 15 ou 20 000 euros. « Elles sont très intéressantes pour les industriels dont les mesures de pH sont vraiment critiques et ne supportent pas de dérive », précise M. Pichon (Endress + Hauser).

Autre moyen de cerner les dérives ou prévenir les ennuis : l'autodiagnostic. Outre les fonctions communes à d'autres capteurs tels qu'un contrôle des signaux électriques ou de l'état de marche de la sonde, plusieurs fournisseurs proposent des autodiagnostic propres à une électrode de pH. Exemple : le contrôle de l'impédance entre l'électrode et la masse liquide. Si celle-ci varie par rapport à une valeur initiale, ceci signifie une défaillance (l'électrode est cassée ou encrassée).

Une autre caractéristique critique est le temps de réponse. « Puisqu'il n'est pas possible de contrôler la vitesse de réponse d'un capteur en fonctionnement lui-même, nous le faisons au moment de l'étalonnage. A chaque changement de la solution tampon, on peut vérifier si l'électrode met plus ou moins de temps à réagir », précise Mme Gros (Yokogawa).

Cet autodiagnostic permet dans un second temps de suivre l'évolution de l'électrode. Toutes ces données sont évidemment intégrées dans le transmetteur qui, le moment venu, saura envoyer un message d'alarme, pour prévenir qu'il est temps de réétalonner, nettoyer, remplacer... toujours, mais peut-être un peu moins souvent.

Marie-Pierre Vivarat-Perrin