

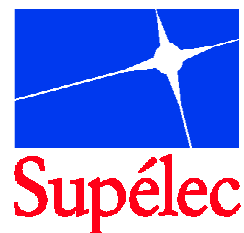
Détermination de faibles concentrations de sel en solution par méthode optique

T. Kauffmann⁽¹⁾ – M. Fontana⁽¹⁾ – P. Bourson⁽¹⁾

&

I. Durickovic⁽²⁾ – M. Marchetti⁽²⁾ – R. Claverie⁽²⁾

⁽¹⁾ Laboratoire LMOPS
Université Paul Verlaine de Metz
& Supélec



⁽²⁾ Laboratoire LRPC de Nancy
CÉTÉ de l'Est



Introduction

I. Contexte et enjeux

1. *Le capteur CORFOR*
2. *Objectifs de l'étude*

II. Détermination de la concentration de sel

1. *Spectrométrie Raman*
2. *Étude du spectre de l'eau*
3. *Méthode appliquée*

III. Application aux faibles concentrations

1. *Étalonnages*
2. *Résultats aux faibles concentrations*
3. *Estimation des incertitudes*

Conclusion et perspectives

I. Contexte et enjeux

Applications à la viabilité hivernale :

- Épandage de fondants routiers (NaCl) sous forme liquide principalement
- Méconnaissance de la quantité de sel présente sur la chaussée
- Capteurs actuels peu précis, lents, dangereux à mettre en œuvre
- **Surdosage de sel de 20 à 30%** en France chaque année



Applications à la viabilité hivernale :

- Épandage de fondants routiers (NaCl) sous forme liquide principalement
- Méconnaissance de la quantité de sel présente sur la chaussée
- Capteurs actuels peu précis, lents, dangereux à mettre en œuvre
- **Surdosage de sel de 20 à 30%** en France chaque année



Conséquences du surdosage :



Structures métalliques, voitures

Corrosion



Coût



Environnement



Eaux, végétation...

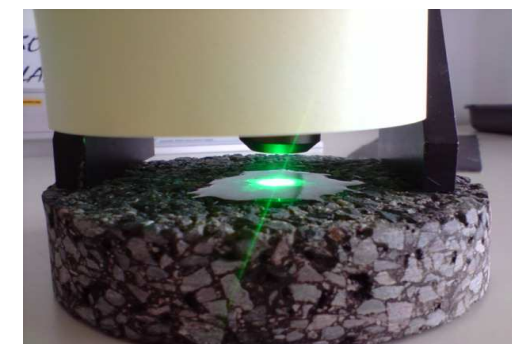
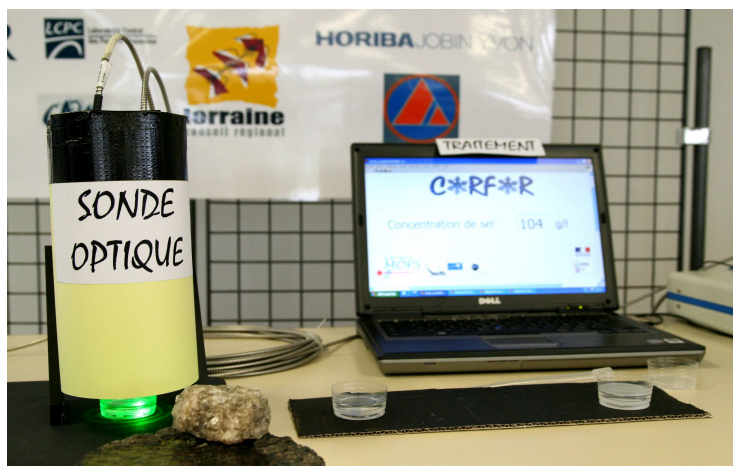
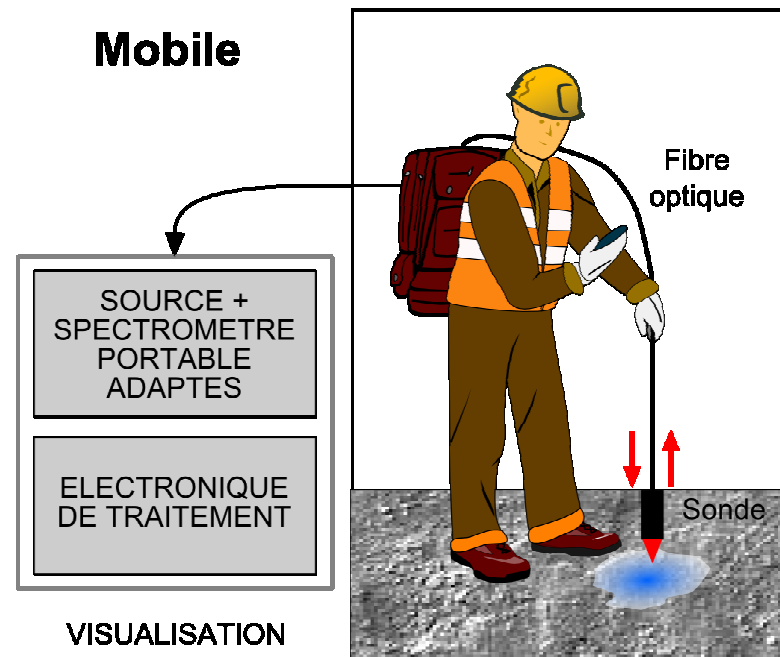
En France : 50 M€/an

Détermination :

- Présence de fondant routier
- Type de fondant : chlorure, acétate, formiate.
- Phase : solution liquide ou glace
- Concentration de sel
- Température de congélation

En une seule mesure :

- *In situ*, sans contact et à grande distance
- Rapide (~1 seconde)
- Discriminante de la nature chimique du fondant et du milieu (routes, sols, polluants...)



Objectifs :

- Détecter la présence de chlorure de sodium dans des solutions aqueuses
- Déterminer de faibles concentrations de NaCl
- Évaluer les limites de la méthode* proposée

Application de la méthode aux faibles concentrations :

- Applications sanitaires des eaux (polluants, contaminants...)
- Applications agroalimentaires
- ...

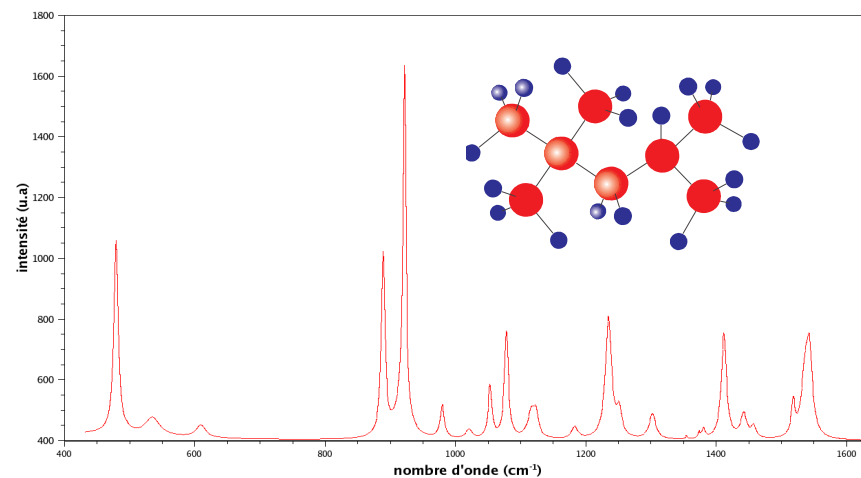
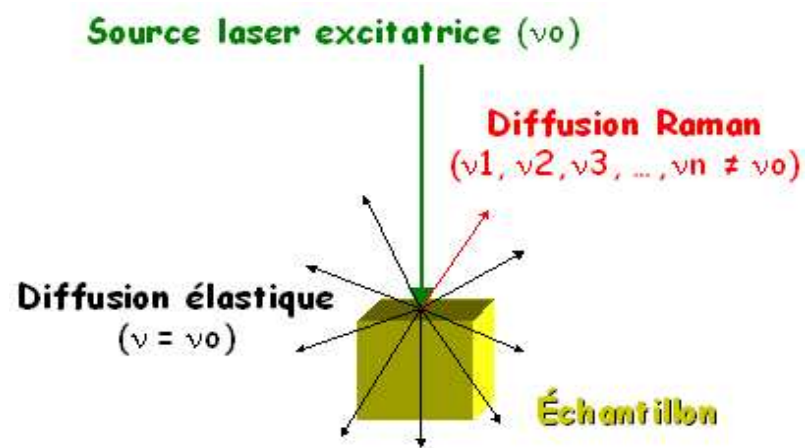
Avantages de la méthode proposée :

- Mesures non destructives et in-situ
- Mesures sans contact ou immergées
- Mesures rapides (~1 seconde)

I. Détermination de la concentration de sel (NaCl)

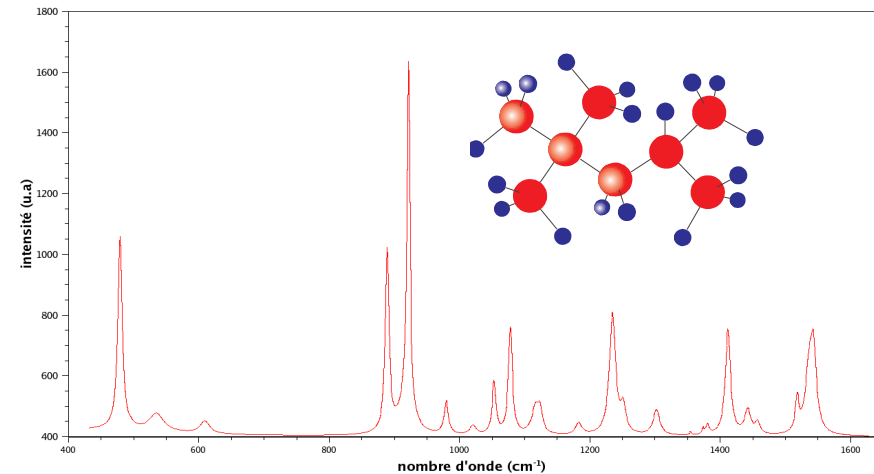
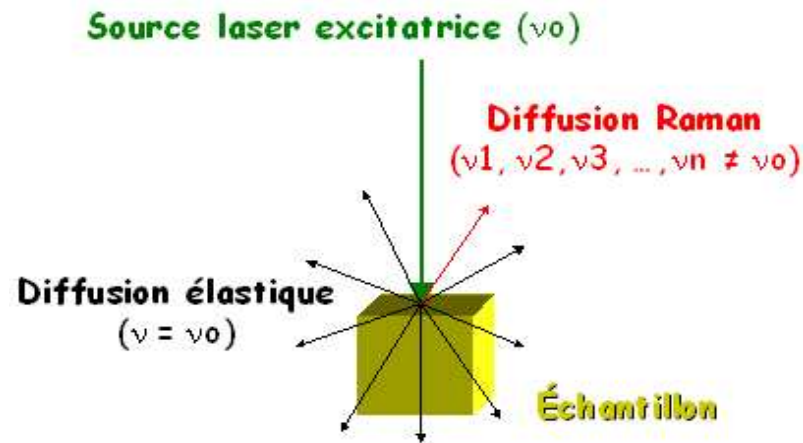
L'effet Raman :

- Diffusion inélastique de la lumière par un matériau
- Mise en évidence des signatures des vibrations du milieu

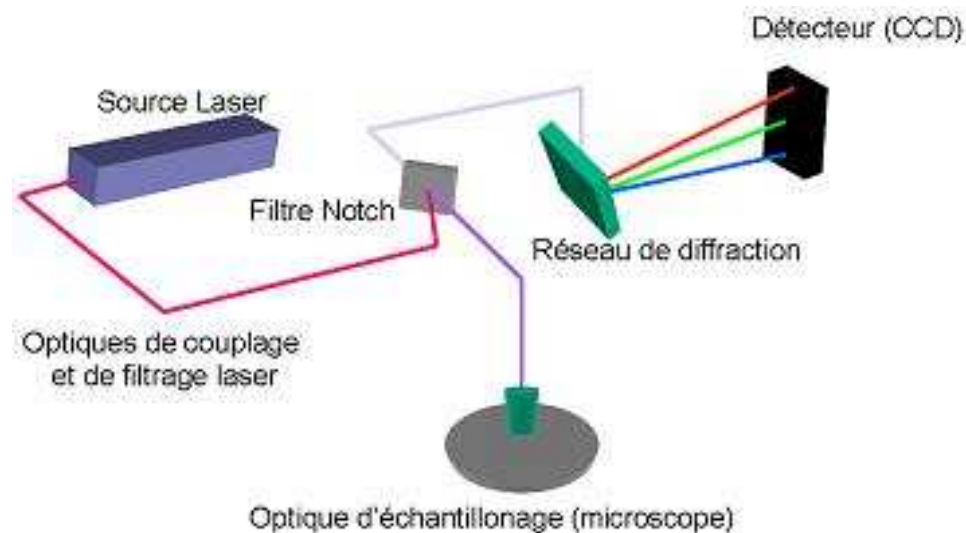


L'effet Raman :

- Diffusion inélastique de la lumière par un matériau
- Mise en évidence des signatures des vibrations du milieu

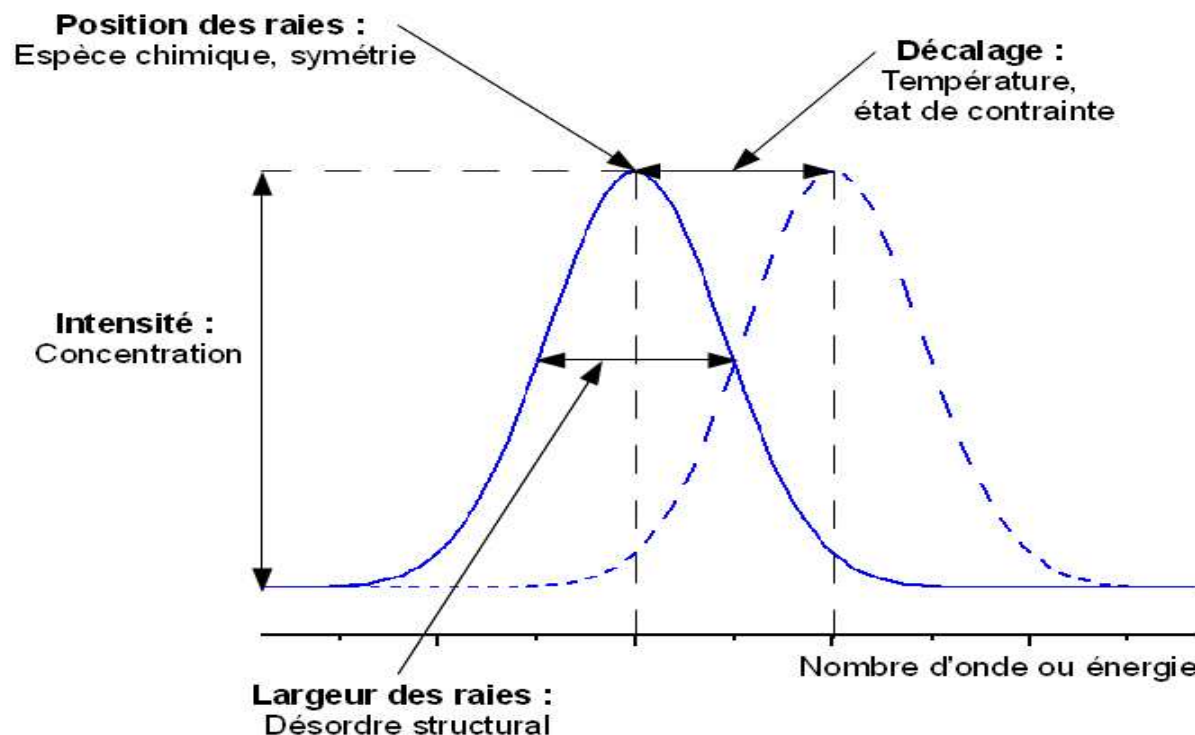


Spectromètre Raman :



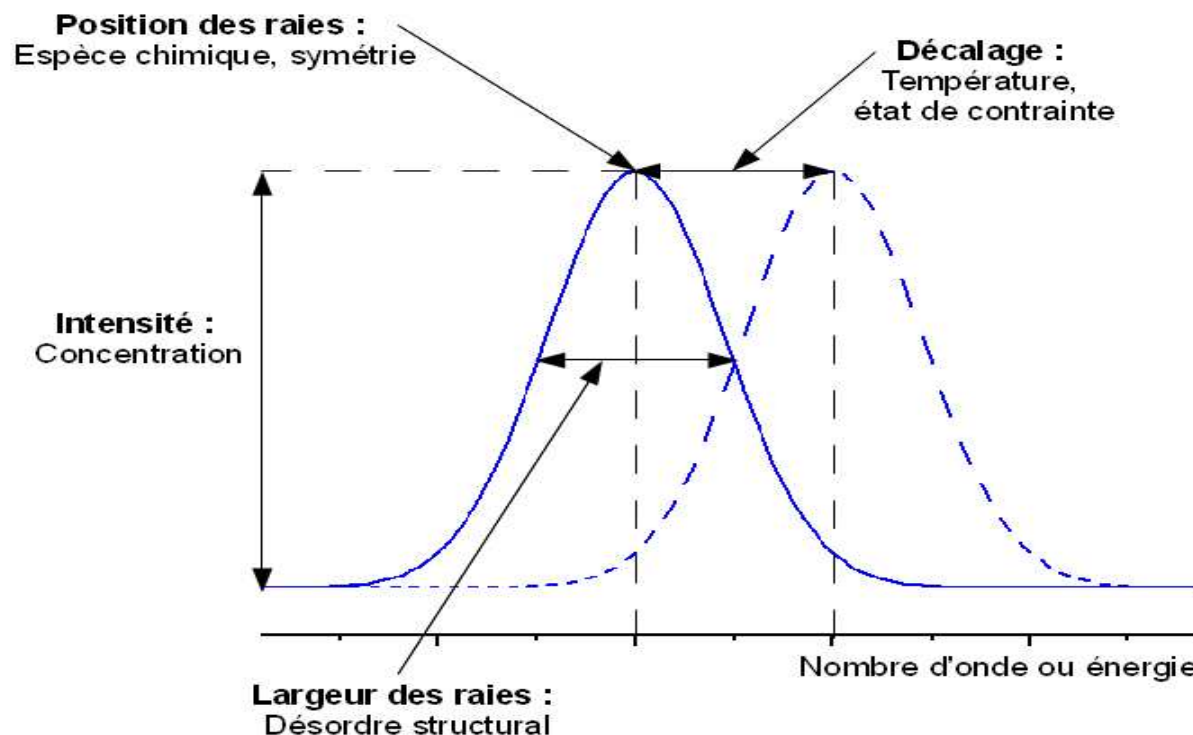
Informations données par un spectre Raman :

- Informations qualitatives (espèce chimique, désordre...)
- Informations quantitatives (concentration, température...)



Informations données par un spectre Raman :

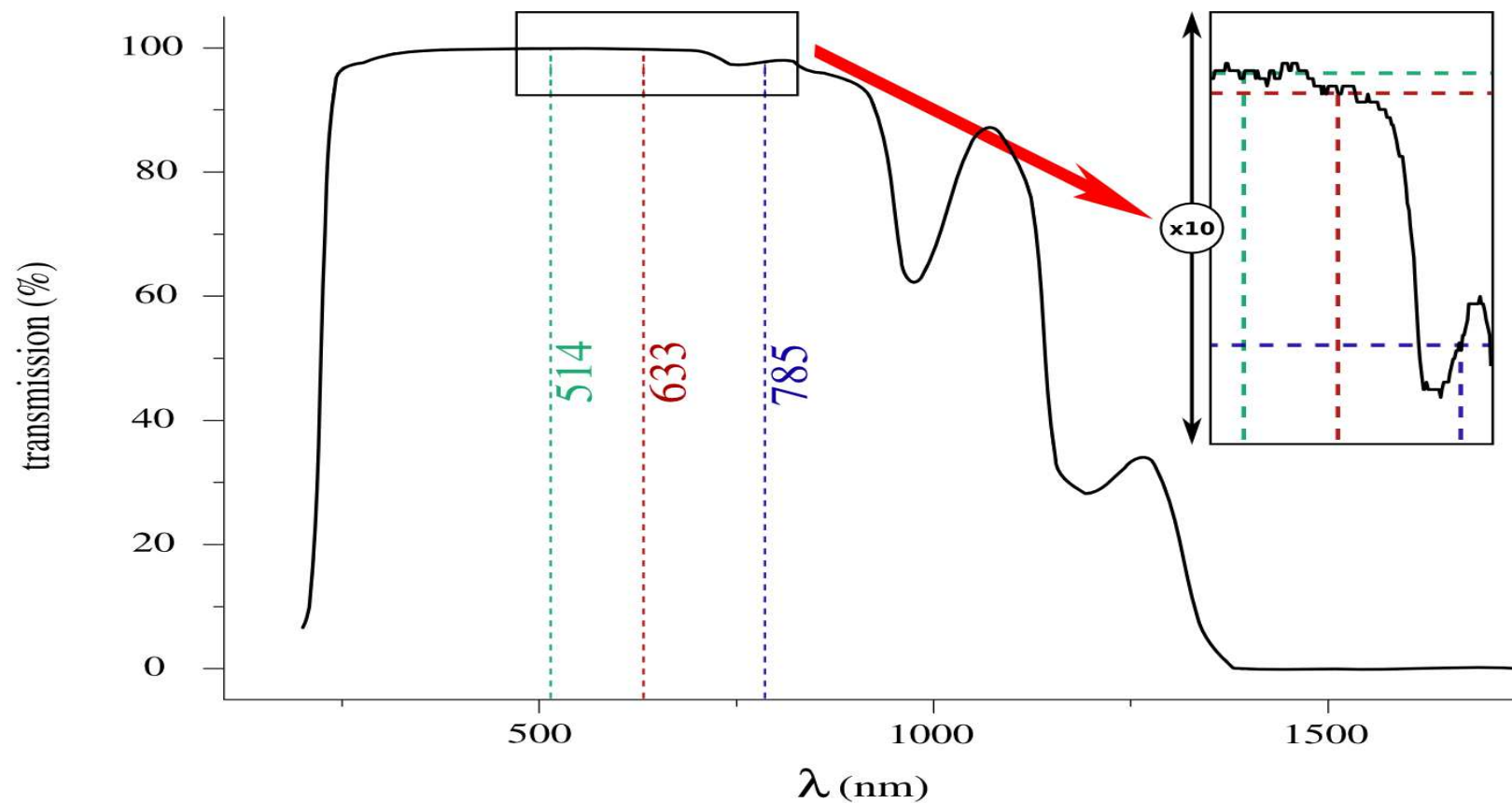
- Informations qualitatives (espèce chimique, désordre...)
- Informations quantitatives (concentration, température...)



Avantages de la spectrométrie Raman :

- Aucune préparation de l'échantillon
- Adaptée aux solutions aqueuses
- Mesure sans contact, non destructive et in situ
- Rapidité (quelques secondes)
- Transportable voire portable

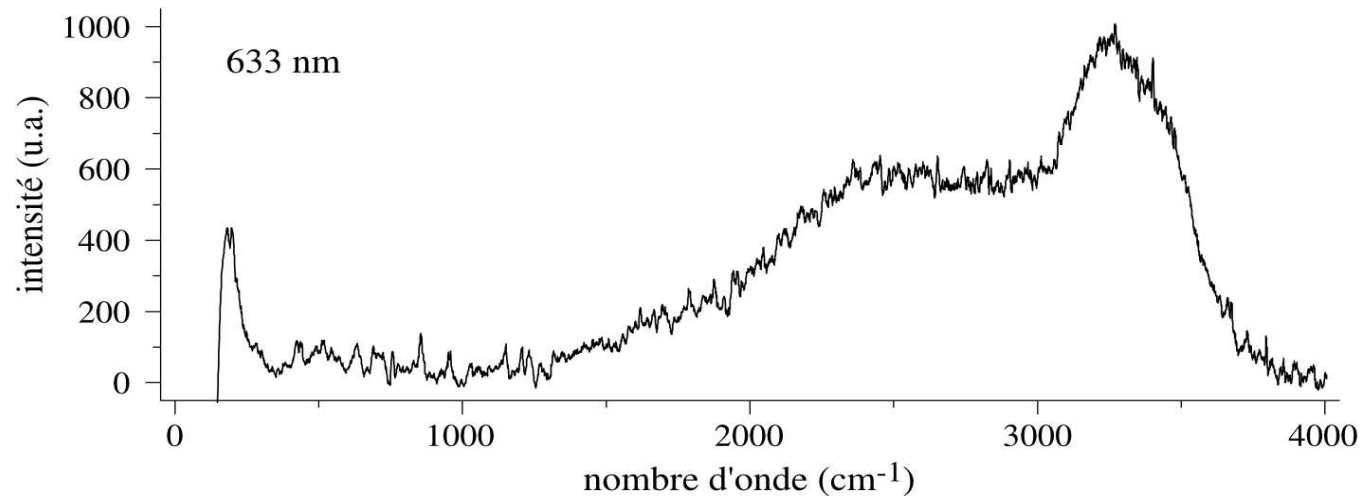
Spectre de transmission de l'eau :



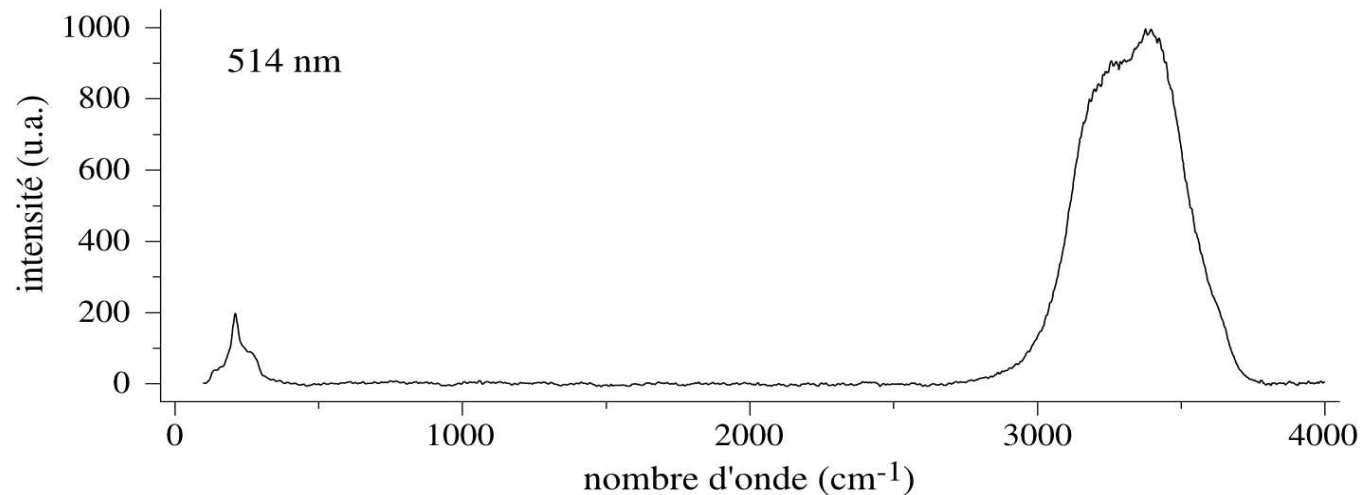
Longueur d'onde excitatrice :

- Spectre de l'eau très bruité à 633 nm, forte fluorescence de l'eau
- Choix d'une longueur d'onde plus basse (514 ou 532 nm)

633 nm

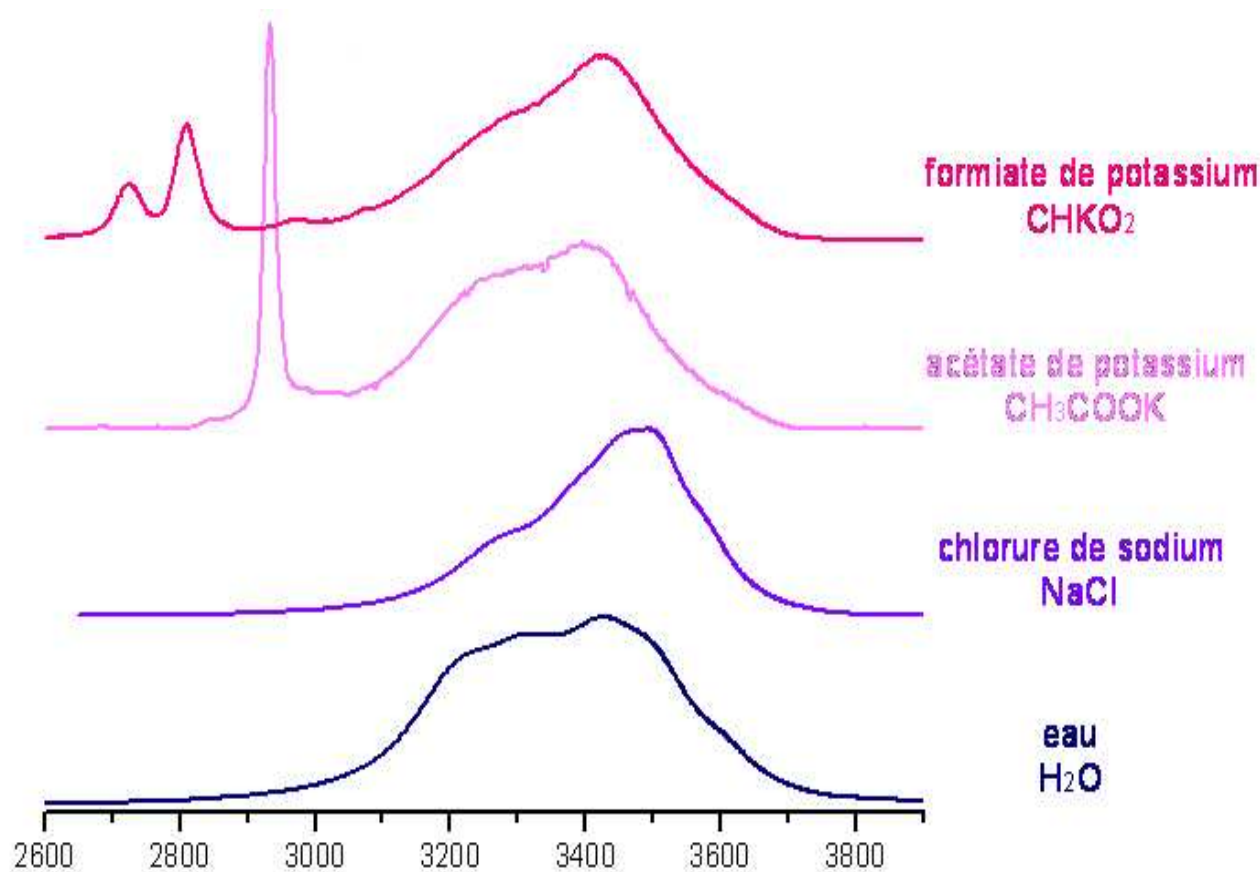


514 / 532 nm



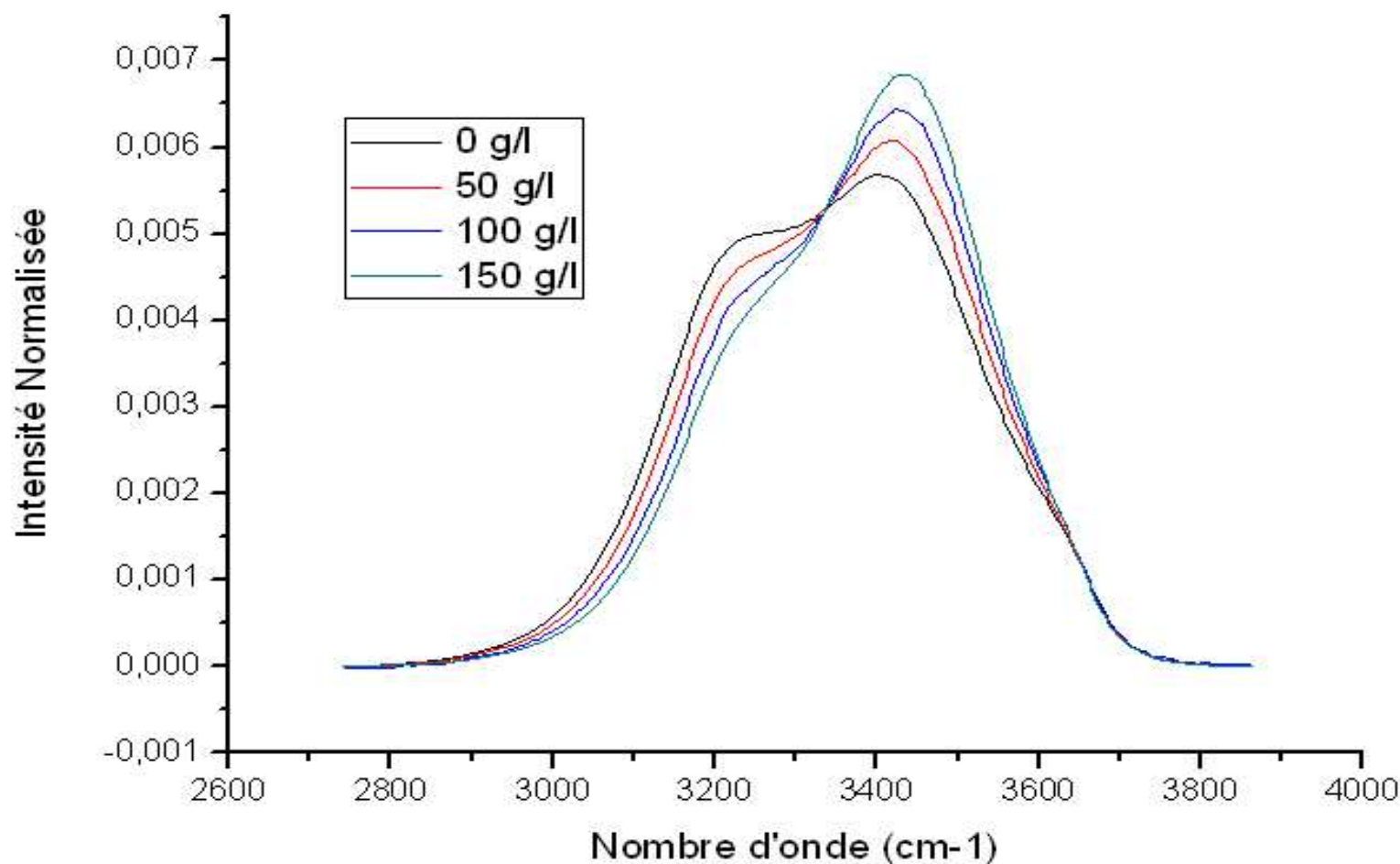
Étude* du spectre caractéristique de l'eau (liaison O-H) :

- Plage comprise entre 2700 et 4000 cm^{-1}
- Modification du spectre selon le type de sel



Étude* du spectre caractéristique de l'eau (liaison O-H) :

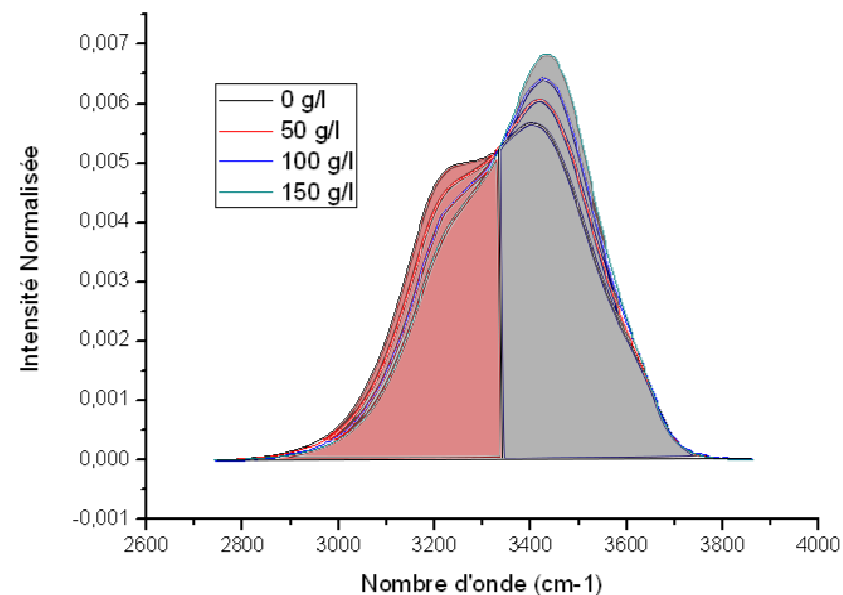
- Spectre sensible à la concentration de NaCl



*Réalisée par I. Durickovic (thèse soutenue en octobre 2008)

Méthode utilisée :

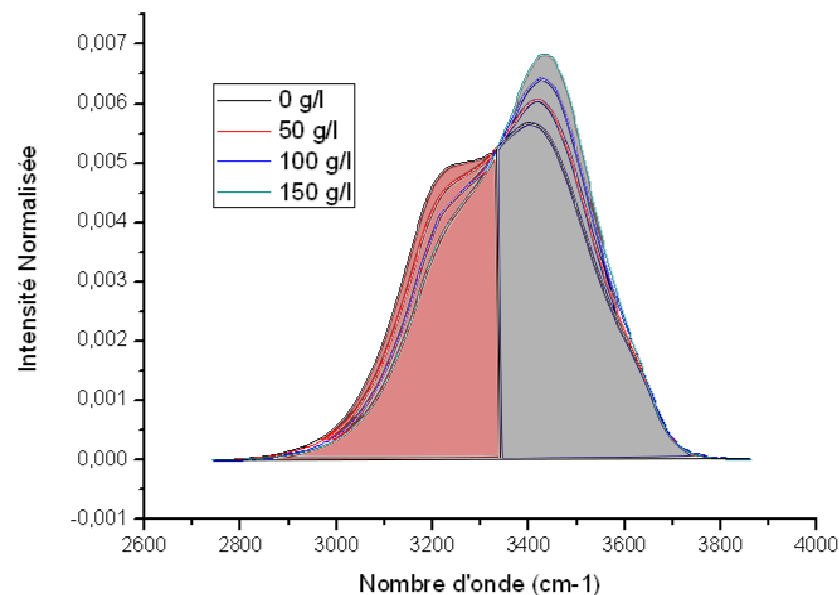
- Rapport d'aires (S_D) entre les deux parties prédominantes du spectre de l'eau sensibles à la concentration



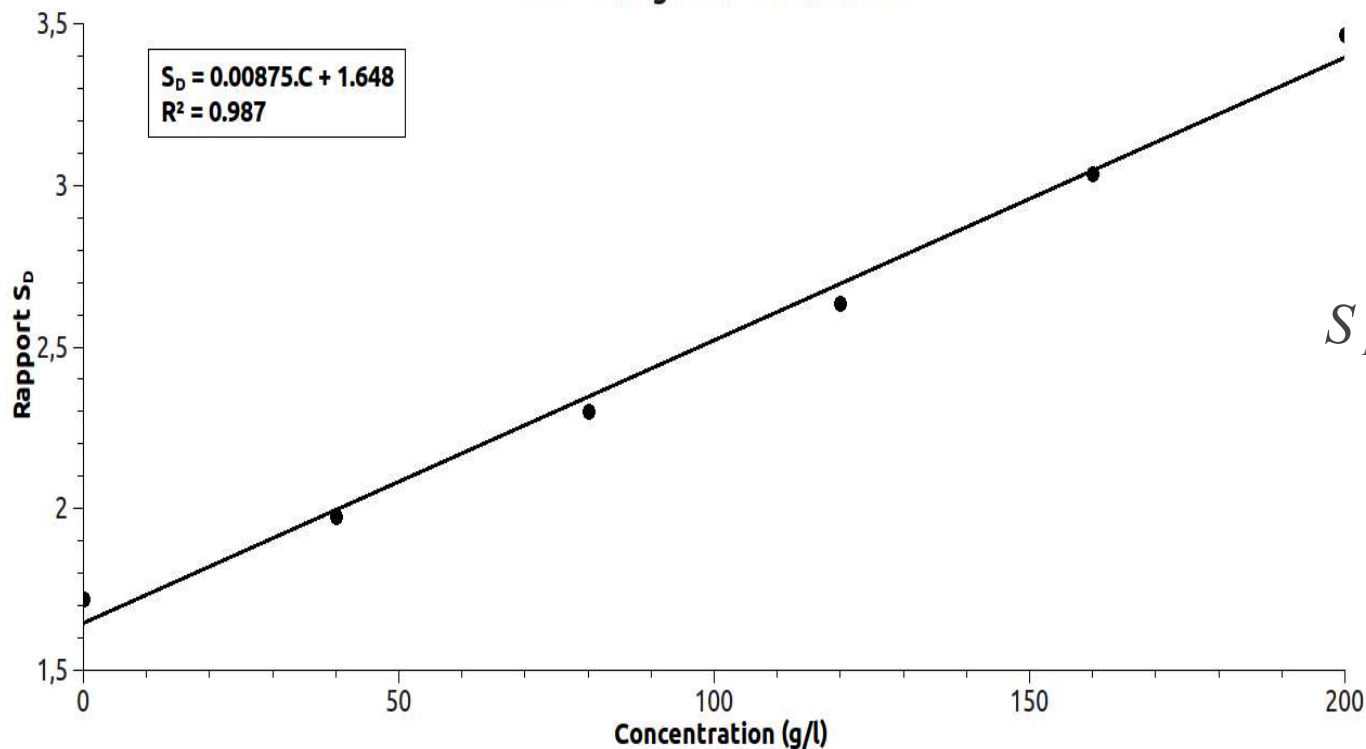
$$S_D = \frac{J}{J} = \frac{\int I d}{\int I d}$$

Méthode utilisée :

- Rapport d'aires (S_D) entre les deux parties prédominantes du spectre de l'eau sensibles à la concentration
- Étalonnage en concentration



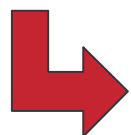
Étalonnage en concentration



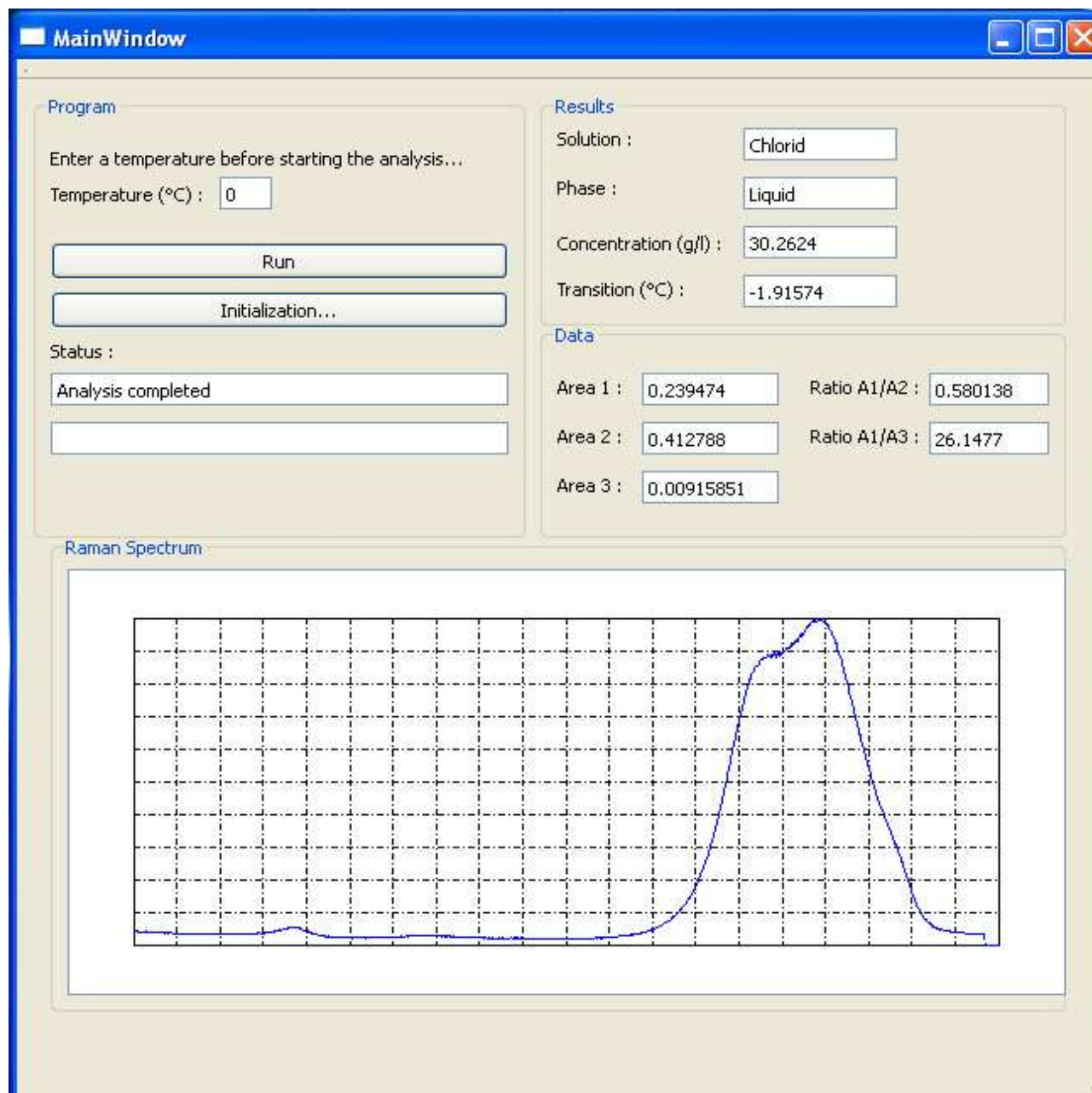
$$S_D = \frac{J}{J} = \frac{\int I d}{\int I d}$$

Traitement du signal :

- Acquisition CCD
- Normalisation, lissage
- Calcul du rapport d'aires
- Référence à l'étalonnage
- Affichage

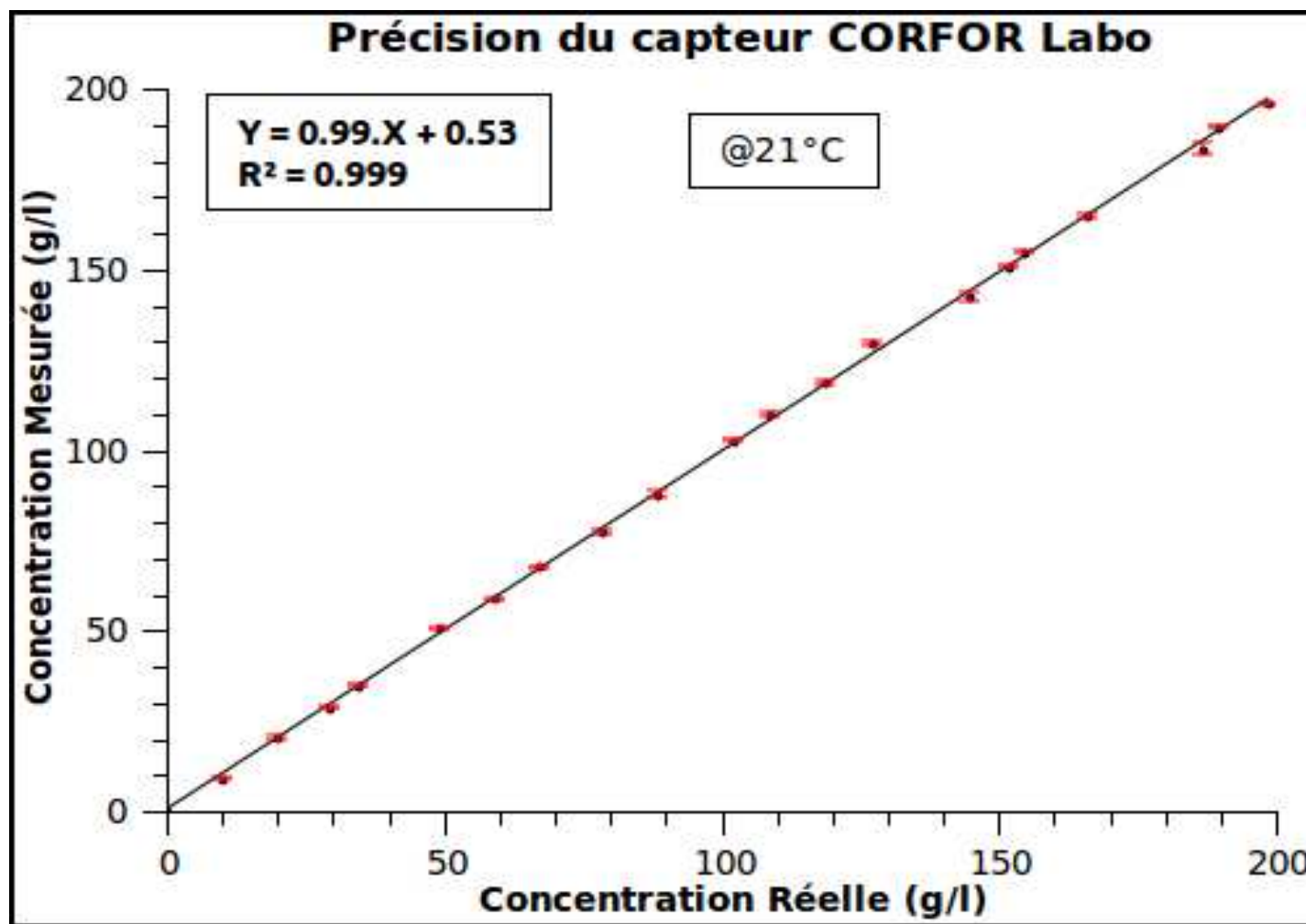


~1 seconde



Performances :

- Moyenne de 10 mesures consécutives à température ambiante :

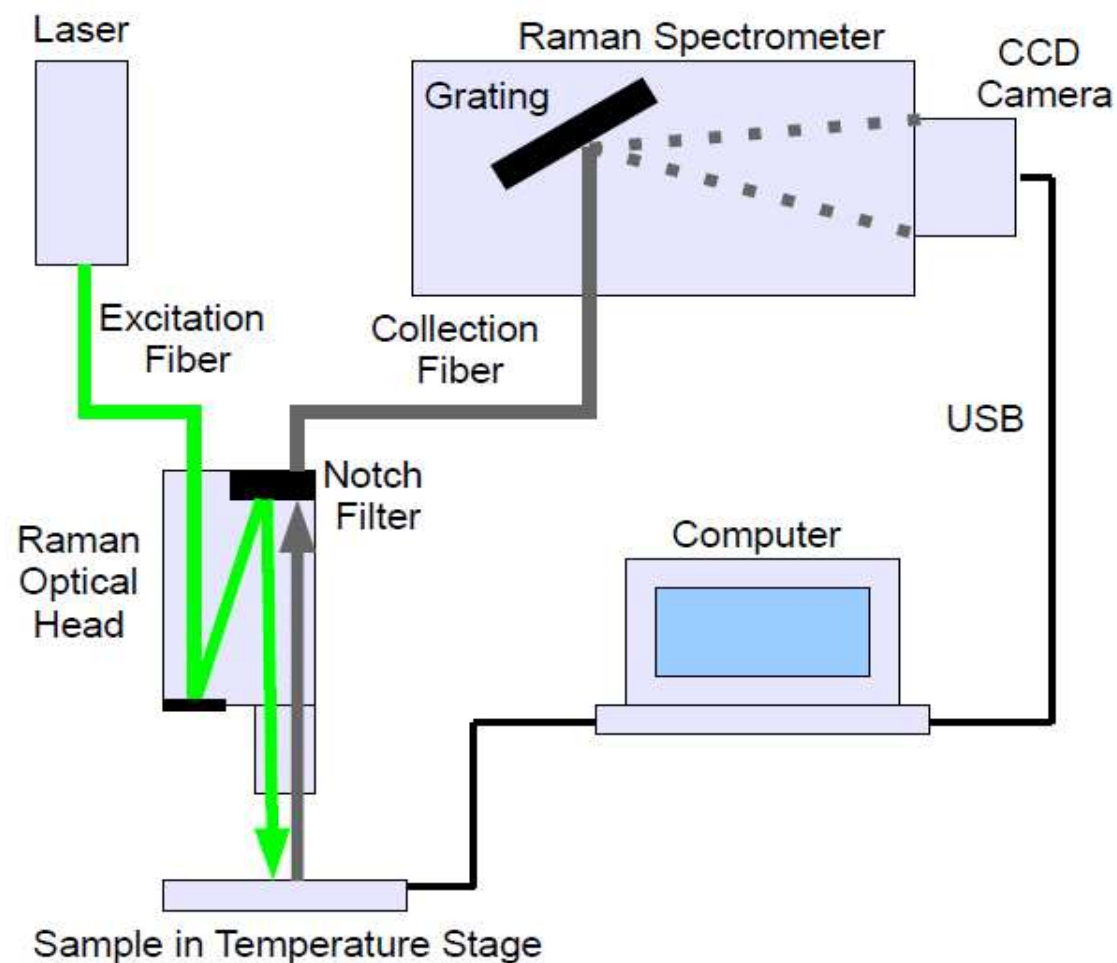


Erreur de précision max : $\varepsilon < 3\%$ pleine échelle (i.e. < 6 g/l)

III. Application aux faibles concentrations

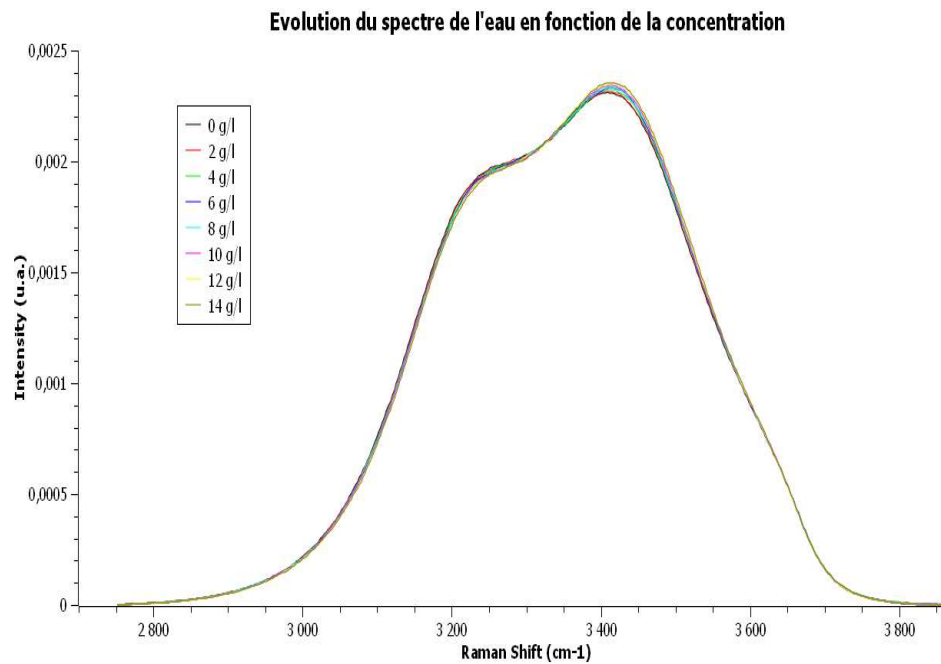
Banc de mesure Raman :

- Création d'une base de données de spectres à faibles concentration de NaCl pour un étalonnage plus précis
- Concentration de 0 à 15 g/l
- Température de 0 à 30°C

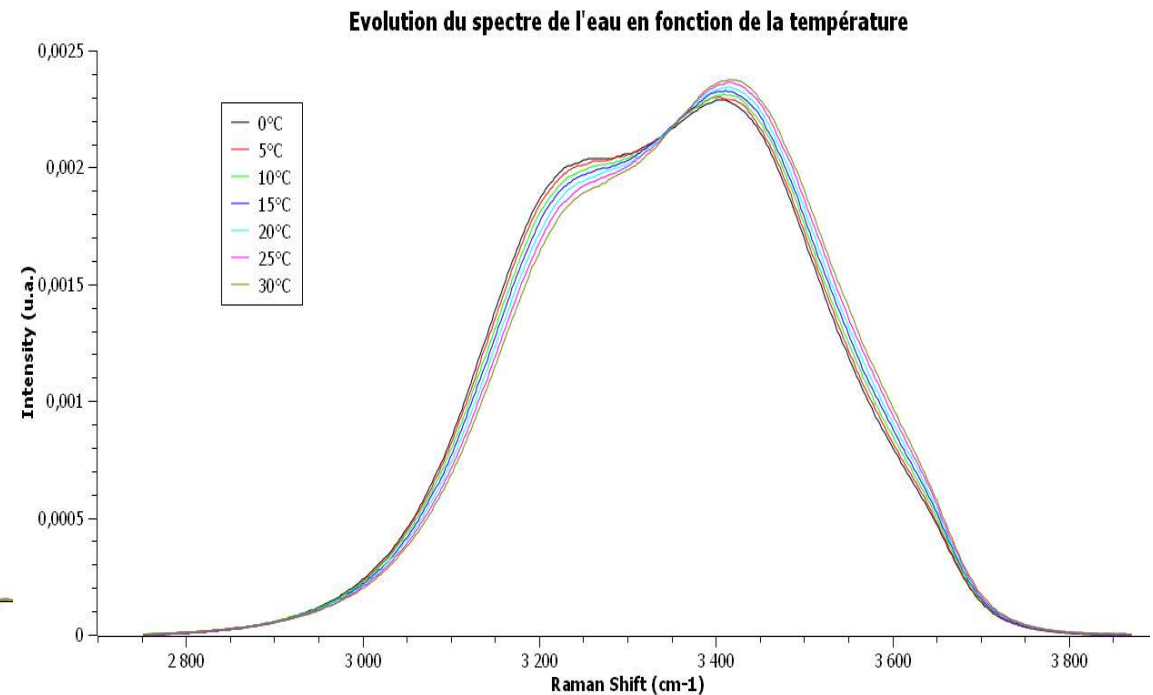


Spectre caractéristique des liaisons O-H :

- Modification du spectre selon la concentration de NaCl ET la température



Concentration de 0 à 15 g/l

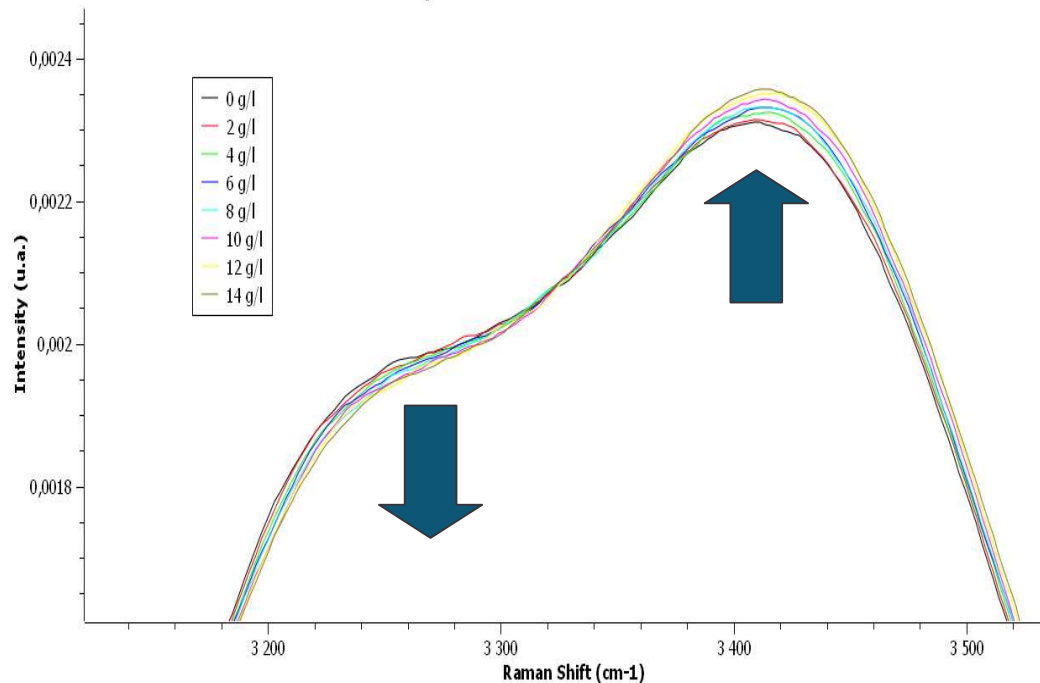


Température de 0 à 30°C

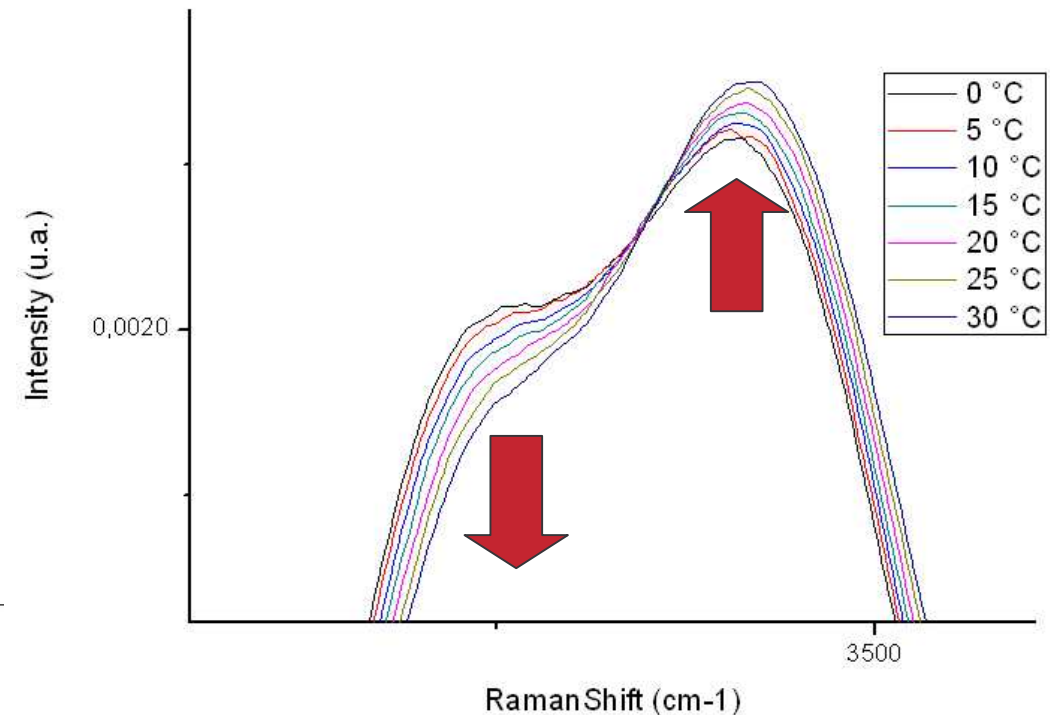
Spectre caractéristique des liaisons O-H :

- Modification du spectre selon la concentration de NaCl ET la température

Evolution du spectre de l'eau en fonction de la concentration



Concentration de 0 à 15 g/l

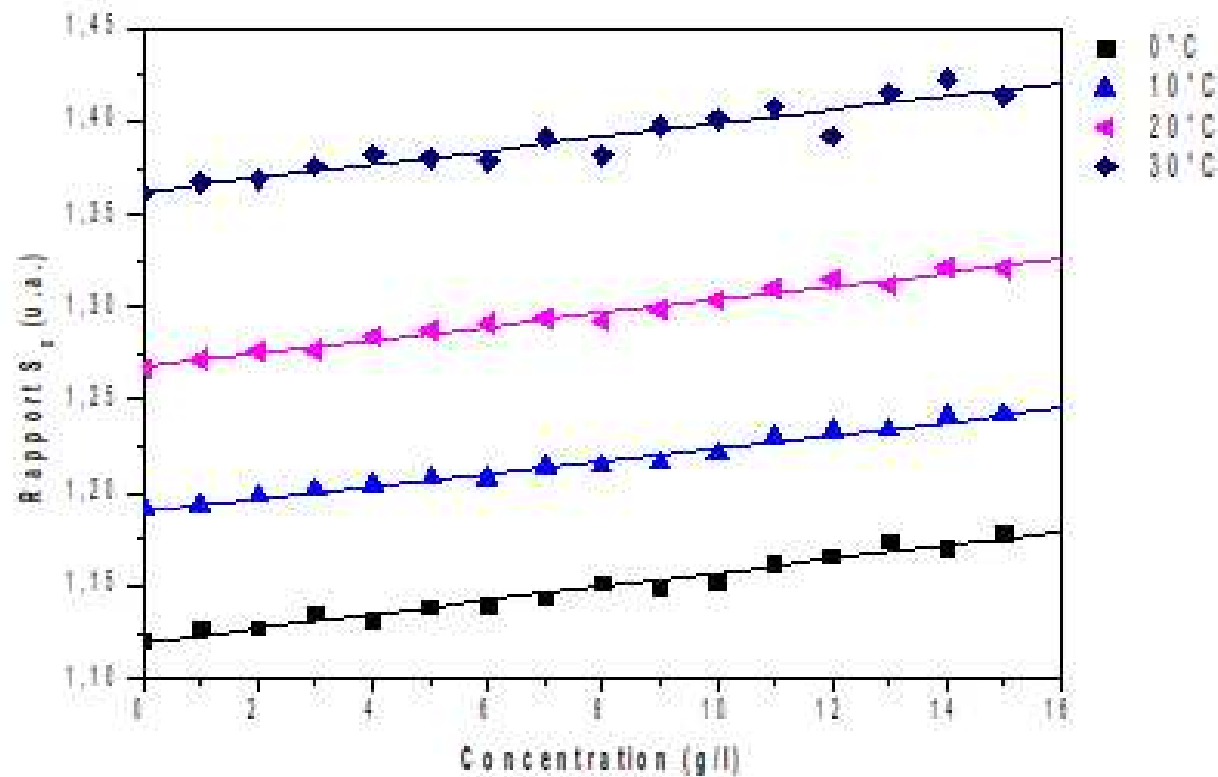


Température de 0 à 30°C

ZOOM

Étalonnage aux faibles concentrations :

- Rapport d'aires entre les deux parties prédominantes du spectre de l'eau sensible à la concentration
- Étalonnage en concentration pour différentes températures



$$S_D = \frac{J}{J} = \frac{I \quad d}{I \quad d}$$

$$S_D = \frac{I \quad d}{I \quad d}$$

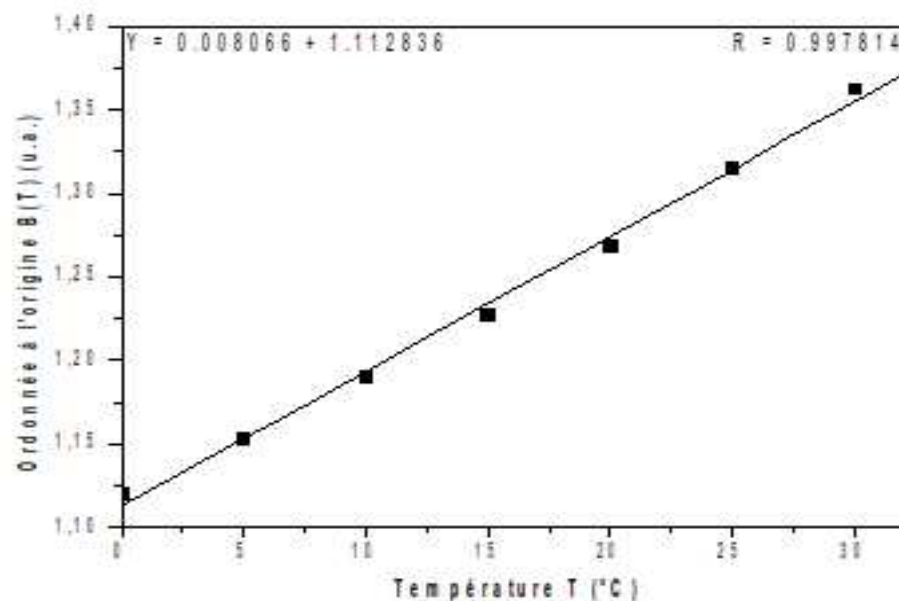
$$\frac{S_D}{I \quad d} = \frac{I \quad d}{I \quad d}$$

➤ Étalonnage en température :

$$C = \frac{S_D}{T}$$

$$C = p_1 S_D + p_2 T + p_3$$

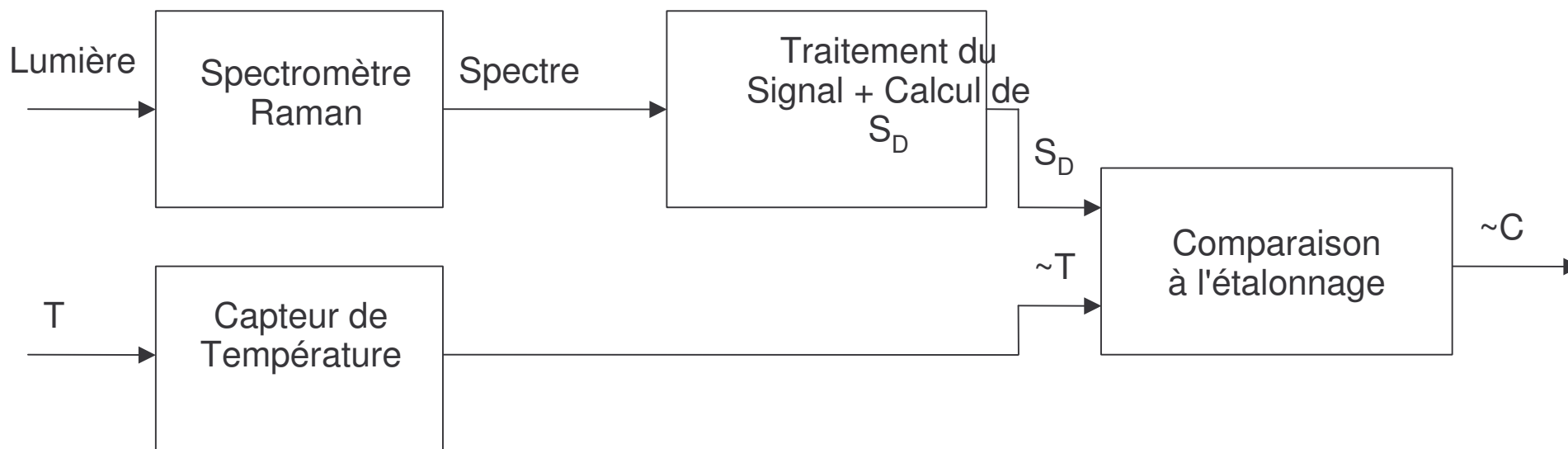
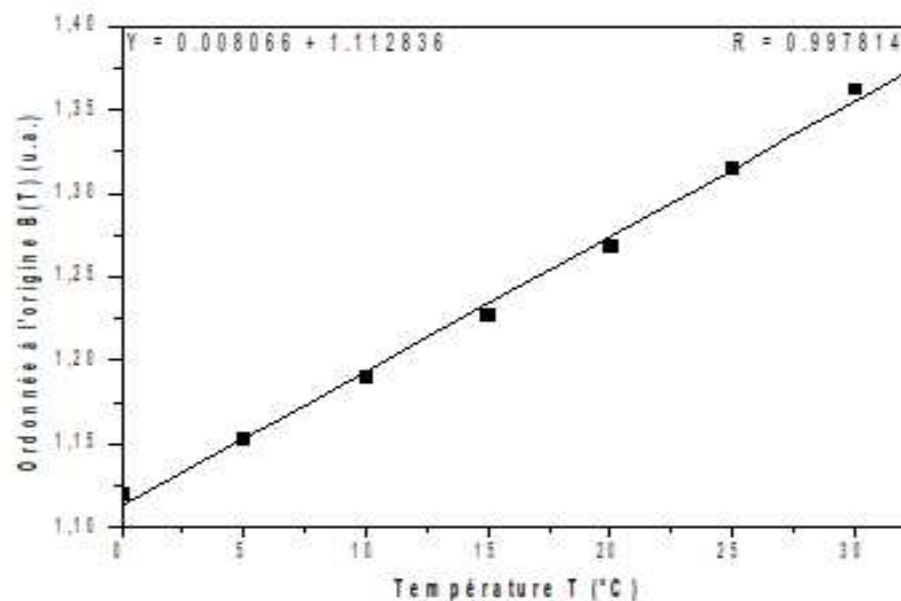
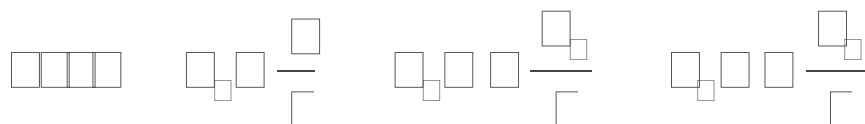
$$C = p_1 S_D + p_2 T + p_3$$



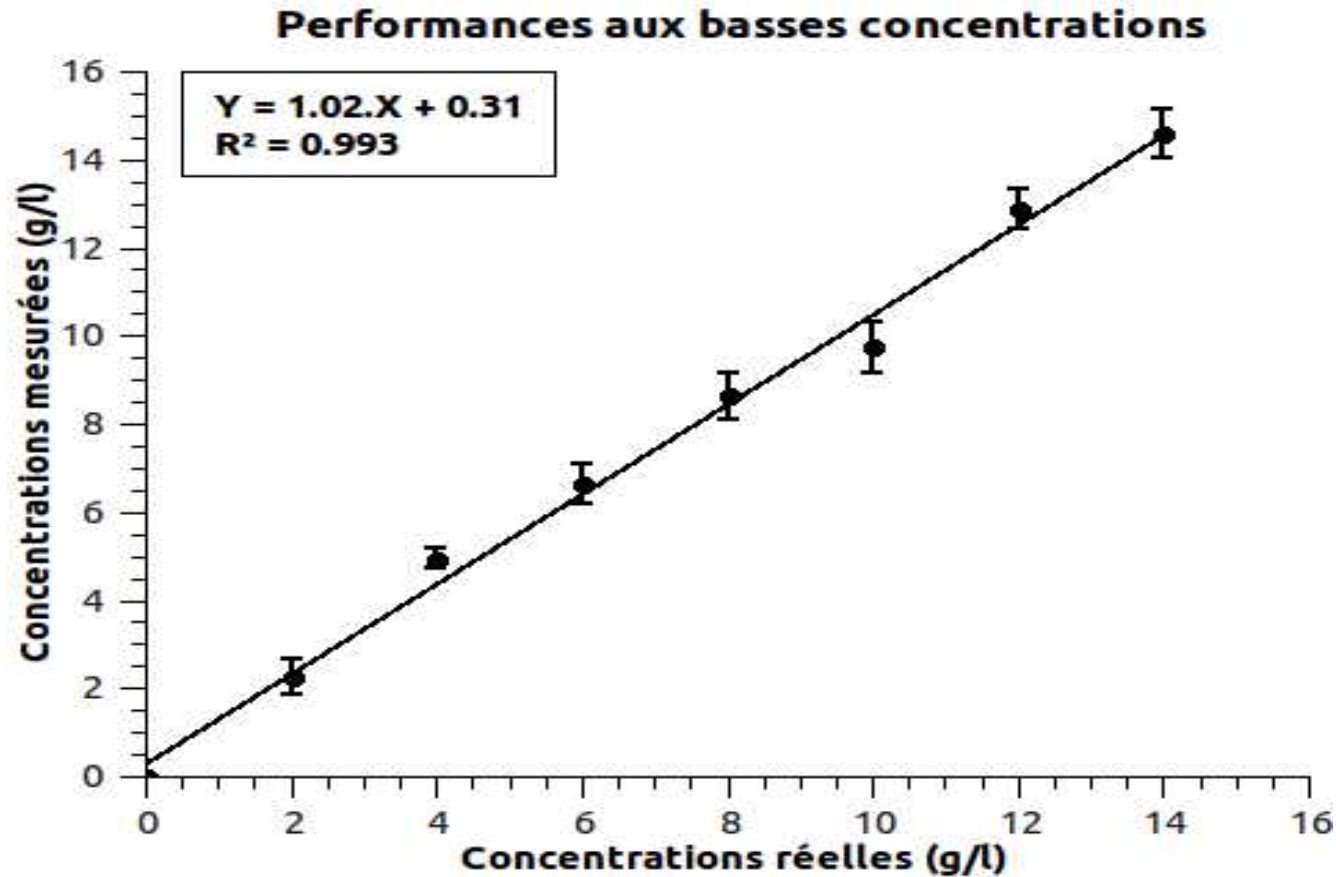
➤ Étalonnage en température :

$$C = \frac{S_D}{T}$$

$$C = p_1 S_D + p_2 T + p_3$$



- Étalonnage : $C = 276.1668.S_D - 2.225628.T - 321.8$
- Moyennes de 10 mesures consécutives à température ambiante



➤ Erreur de précision max : $\varepsilon < 1 \text{ g/l}$