

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

**Expression of performance of gas analyzers –
Part 2: Measuring oxygen in gas utilizing high-temperature electrochemical
sensors**

**Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs de gaz –
Partie 2: Mesure de l'oxygène contenu dans le gaz en utilisant des capteurs
électrochimiques à haute température**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2019 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester. If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'IEC ou du Comité national de l'IEC du pays du demandeur. Si vous avez des questions sur le copyright de l'IEC ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de l'IEC de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel.: +41 22 919 02 11
info@iec.ch
www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigendum or an amendment might have been published.

IEC publications search - webstore.iec.ch/advsearchform

The advanced search enables to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available online and once a month by email.

IEC Customer Service Centre - webstore.iec.ch/csc

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: sales@iec.ch.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary on electrotechnology, containing more than 22 000 terminological entries in English and French, with equivalent terms in 16 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

67 000 electrotechnical terminology entries in English and French extracted from the Terms and Definitions clause of IEC publications issued since 2002. Some entries have been collected from earlier publications of IEC TC 37, 77, 86 and CISPR.

A propos de l'IEC

La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des Normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications IEC

Le contenu technique des publications IEC est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

Recherche de publications IEC -

webstore.iec.ch/advsearchform

La recherche avancée permet de trouver des publications IEC en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications IEC. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et une fois par mois par email.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: sales@iec.ch.

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire d'électrotechnologie en ligne au monde, avec plus de 22 000 articles terminologiques en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 16 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

67 000 entrées terminologiques électrotechniques, en anglais et en français, extraites des articles Termes et Définitions des publications IEC parues depuis 2002. Plus certaines entrées antérieures extraites des publications des CE 37, 77, 86 et CISPR de l'IEC.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

**Expression of performance of gas analyzers –
Part 2: Measuring oxygen in gas utilizing high-temperature electrochemical
sensors**

**Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs de gaz –
Partie 2: Mesure de l'oxygène contenu dans le gaz en utilisant des capteurs
électrochimiques à haute température**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 71.040.20; 71.040.40

ISBN 978-2-8322-7045-5

**Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.
Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.**

CONTENTS

FOREWORD.....	3
INTRODUCTION.....	5
1 Scope.....	6
2 Normative references	6
3 Terms, definitions, and concepts	6
3.1 Terms and definitions.....	6
3.2 Concepts	7
3.2.1 High-temperature electrochemical sensor	7
3.2.2 Reference gas	10
3.2.3 In situ analyzer	10
3.2.4 Extractive analyzer	11
3.2.5 Hazardous area	11
3.2.6 Flame trap	11
3.2.7 Essential ancillary units	11
4 Procedures for specification	11
4.1 General.....	11
4.2 Specification of essential units and ancillary services	11
4.2.1 General	11
4.2.2 Rated range of reference gas pressure.....	11
4.2.3 Rated range of calibration gas pressure.....	12
4.2.4 Rated range of aspirator gas pressure.....	12
4.3 Additional terms related to the specification of performance.....	12
4.4 Important terms related to the specification of performance	12
4.4.1 General	12
4.4.2 Rated range of sample gas temperature	12
4.4.3 Rated range of sample gas pressure	12
4.4.4 Rated range of interfering components	12
5 Procedures for compliance testing.....	13
5.1 General.....	13
5.2 Testing procedures	14
5.3 Output fluctuation	14
5.4 Delay time, rise time and fall time	15
Bibliography.....	21
Figure 1 – Flow through tube sensor	15
Figure 2 – Test tube sensor	16
Figure 3 – Disc sensor	16
Figure 4 – Twin chamber design	16
Figure 5 – Sealed reference design	17
Figure 6 – Limiting current design	17
Figure 7 – Fixed volume design	18
Figure 8 – General test arrangement: In situ analyzer	19
Figure 9 – General test arrangement: Extractive analyzer	20

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

EXPRESSION OF PERFORMANCE OF GAS ANALYZERS –**Part 2: Measuring oxygen in gas
utilizing high-temperature electrochemical sensors**

FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 61207-2 has been prepared by sub-committee 65B: Measurement and control devices of IEC technical committee 65: Industrial-process measurement, control and automation.

This second edition cancels and replaces the first edition published in 1994. This edition constitutes a technical revision.

This edition includes the following significant technical changes with respect to the previous edition.

- a) all the terms and definitions relating to the document have been updated where appropriate;
- b) the description of the principle of the galvanic cell has been expanded and clarified;

- c) new definitions and illustrations have been added for different measurement methods for oxygen using solid electrolytes for galvanic cells;
- d) new illustrations have been added for existing descriptions for ion pump cells;
- e) a more detailed description of the effect of the presence of oxidizable gases has been added;
- f) all references to “errors” have been replaced by “uncertainties” and appropriate updated definitions applied.

The text of this International Standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
65B/1156/FDIS	65B/1158/RVD

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

This International Standard is to be used in conjunction with IEC 61207-1:2010.

A list of all parts in the IEC 61207 series under the general title *Expression of performance of gas analyzers*, can be found on the IEC website.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC website under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 61207-2:2019

INTRODUCTION

This part of IEC 61207 includes the terminology, definitions, statements and tests that are specific to oxygen analyzers, which utilise high-temperature electrochemical sensors.

Oxygen analyzers employing high-temperature electrochemical sensors operating at temperatures usually in excess of 500 °C, have a wide range of applications for the measurement of oxygen in gas samples. Such samples are typically the result of a combustion process or oxygen impurity measurements.

Two main types of analyzer exist, the in situ analyzer, where the sensor is positioned within the process duct work, and the "extractive" analyzer, where the sample is drawn from the duct via a simple sample system and presented to the sensor.

An analyzer will typically comprise a sensor head, mounted on the process duct, and a control unit remotely mounted, with interconnecting cable.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 61207-2:2019

EXPRESSION OF PERFORMANCE OF GAS ANALYZERS –

Part 2: Measuring oxygen in gas utilizing high-temperature electrochemical sensors

1 Scope

This part of IEC 61207 applies to all aspects of analyzers using high-temperature electrochemical sensors for the measurement of oxygen in gas.

It applies to in-situ and extractive analyzers and to analyzers installed indoors and outdoors.

The object of this part is:

- to specify the terminology and definitions related to the functional performance of gas analyzers, utilizing a high-temperature electrochemical sensor, for the continuous measurement of oxygen concentration in a sample of gas;
- to unify methods used in making and verifying statements on the functional performance of such analyzers;
- to specify what tests are performed to determine the functional performance and how such tests are carried out;
- to provide basic documents to support the application of internationally recognized quality management standards.

2 Normative references

The following documents are referred to in the text in such a way that some or all of their content constitutes requirements of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 61207-1:2010, *Expression of performance of gas analyzers – Part 1: General*

3 Terms, definitions, and concepts

3.1 Terms and definitions

No terms and definitions are listed in this document.

ISO and IEC maintain terminological databases for use in standardization at the following addresses:

- IEC Electropedia: available at <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: available at <http://www.iso.org/obp>

3.2 Concepts

3.2.1 High-temperature electrochemical sensor

3.2.1.1 General

The sensor is usually controlled at a stable, high temperature, typically in excess of 500 °C. This high temperature is normally maintained by an electric heater, however, in some high-temperature in-situ applications, the sensor may require cooling to be applied. The sensor may also be run in passive mode with temperature sensing, where the heating is provided by the sample environment and the measured temperature is used in the calculation of the oxygen concentration. The high-temperature electrochemical sensor can be constructed in two basic forms:

- a) galvanic concentration cell;
- b) ion pump cell.

3.2.1.2 Galvanic concentration cell (gauge cell)

3.2.1.2.1 General

Most commercially available analyzers employ the galvanic concentration cell consisting of two gas volumes or chambers, separated by an oxygen ion conducting solid electrolyte, and provided with a porous electrode on each side. The two sides are filled with sample gas on the one side and a fixed oxygen partial pressure reference gas on the other side. The reference gas shall contain some oxygen. The reference gas is usually air, but could be another constant oxygen partial pressure mixture or even a sealed reference where the oxygen partial pressure is maintained by a metal/metal oxide mixture.

The electrodes are catalytic and the electrode/solid electrolyte interface at elevated temperature allows the formation of oxygen ions (O^{2-}) which can then diffuse across the solid electrolyte interface. This interface remains an impenetrable barrier for the other gases present and thus provides a selective means of determining the partial pressure of oxygen present in the sample gas. The solid electrolyte is typically yttrium oxide (yttria)-stabilized zirconium oxide (zirconia), and the porous electrode is platinum based, although other materials may be used. The signal magnitude is temperature dependent and thus requires a low uncertainty of temperature measurement of the solid electrolyte interface by employing temperature sensors as given in IEC 60584 and IEC 60751, and stability of heating provided to achieve the high temperatures required for efficient and sensitive operation.

When the sensor is brought to a temperature at which the solid electrolyte conducts oxygen ions, and the e.m.f. between the two electrodes is measured, the output will be related to the logarithm of the ratio of the partial pressures of oxygen at each of the electrodes in accordance with the Nernst formula:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1)$$

$$E = k \log_{10} \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

$$E(\text{mV}) = 0,0496 T \log_{10} \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

where

- P_1 is the partial pressure of oxygen in the reference gas;
- P_2 is the partial pressure of oxygen in the sample gas;
- E is the electromotive force output from the cell in mV;
- R is the gas constant ($8,314\ 4\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$);
- T is the absolute temperature (K);
- F is the Faraday constant ($9,648\ 53 \times 10^4\ \text{C mol}^{-1}$);
- k is the Nernstian coefficient (slope factor).

Thus, provided the oxygen partial pressure is known at one electrode (P_1), then the potential difference between the two electrodes will enable the unknown oxygen pressure to be determined at the other electrode (P_2).

Note that in the above formulae, it is the partial pressure of oxygen on the two sides which is important, not the fractional component of the oxygen. Therefore, if equal component mixtures containing oxygen (e.g. air), but at different absolute pressures, are applied to either side of the solid electrolyte barrier, the signal will not be 0 mV, but proportional to the logarithm of the ratio of the absolute pressures of the gases on each side.

The Nernstian response of the high-temperature electrochemical ceramic sensor holds over a very wide range of oxygen partial pressures differences, and the sensor output increases logarithmically with linear reduction of the oxygen's partial pressure at a given temperature. The sensor output is directly proportional to temperature, and hence for quantitative analysis, the temperature of the cell should be closely controlled and/or measured, and the necessary corrections applied in Formula (1).

Theoretically, the output e.m.f. of the sensor, when the partial pressures of the sample gas and reference gas are equal, is 0 V. However, in some sensors, a zero offset is measured and is considered as being largely due to thermo-electric effects and thermal gradients across the electrodes. This offset can be considered theoretically as an extra constant (asymmetry potential).

$$E(\text{mV}) = k \log_{10} \frac{P_1}{P_2} + U_a \quad (4)$$

$$E(\text{mV}) = 0,0496 \log_{10} \frac{P_1}{P_2} + U_a \quad (5)$$

where

U_a is the asymmetry potential (mV).

Non-ideal oxygen ion conduction can also be compensated for by introducing modifications to the slope factor k .

In practice, manufacturers whose sensors exhibit zero offset may supply practical average values of U_a to help in calibration. Modern equipment can automatically compensate the asymmetry potential during air point calibration (i.e. air in both chambers).

Typical applications are in combustion control, which measures the oxygen level which can be in the order of a few percentage points under normal working conditions or in oxygen contamination, for example in nitrogen production and purification using ASUs (air separation units), where the oxygen level is in the region of a few parts per million. Therefore, it can be seen that this technique provides a very wide potential measuring range of the oxygen level from 100 % down to sub parts per million. In practice, the ultimate lower quantitative

measurement limit depends on the leak integrity of the device and the limitations of the electronics. The solid electrolyte sensors may have the gases actively flow fed or diffusively fed to the sample and reference sides of the solid electrolyte interface.

Some examples in 3.2.1.2.2 to 3.2.1.2.6 are given of generic sensor designs. For simplification, the temperature sensors in these illustrations have been shown as being positioned at the solid electrolyte interface, however, the practical implementation of a generic design may limit the actual physical location of the temperature sensor. Any non-ideal location may give rise to a voltage offset (U_a) as illustrated in Formulae (4) and (5).

NOTE Platinum is frequently used for the electrodes, and the ceramic electrolyte is usually zirconium oxide, fully or partially stabilized with yttrium oxide, calcium oxide or thorium oxide, which, when heated above 500 °C, allows the charge transfer mechanism to be predominantly oxygen ion conduction.

3.2.1.2.2 Flow through tube sensor

The solid electrolyte tube is given porous electrodes on the inner and outer surfaces. The tube is hermetically sealed to inlet and outlet pipes and sample gas flows through the inner tube, whilst the reference gas (air) surrounds the outer surface. This is shown schematically in Figure 1.

3.2.1.2.3 Test tube sensor

A solid electrolyte tube is sealed at one end and porous electrodes placed on the inner and outer surfaces. The sample either flows past or diffuses around the outside of the tube. A reference gas (air) is in the middle of the tube. External heating provides the high temperature required. This is shown schematically in Figure 2.

3.2.1.2.4 Disc sensor

A solid electrolyte disc with porous electrodes on each face is sealed into a tube with matched coefficient of thermal expansion. The outside surface is exposed to sample gas and the inside surface to a reference gas (air). The high temperature is provided by an internal heater on the reference side. This configuration is suitable for use as part of an in situ probe for oxygen measurements. This is shown schematically in Figure 3.

3.2.1.2.5 Twin chamber design

In this design, the sample and reference gases are either flowed or diffusively fed into two chambers separated by a solid electrolyte interface. The high working temperature required is provided by a band heater or equivalent around the outer surface of the solid electrolyte tube, which gives a relatively wide area of flat thermal gradient leading to a highly stable reading. This arrangement is best suited for an extractive or close coupled extractive arrangement. This is shown schematically in Figure 4.

3.2.1.2.6 Sealed reference design

This has similarities to the above generic configurations, however, instead of using a continuously replenished reference gas (air), a sealed reference volume is used. It is important to retain a constant partial pressure of oxygen within this volume, and this is normally achieved by using a mixture of metal and metal oxide powders which maintains an equilibrium within the reference cavity and acts both as a source and sink for oxygen. This has the advantage of not requiring a reference gas; however it is more susceptible to the influence of any breach of the hermetic seal on the reference side. This equilibrium is shown in Formula (6) where a and b are constants and M and O represent a metal and oxygen. This arrangement is illustrated schematically in Figure 5. This type of sensor may have a limited lifetime, depending on working conditions.



3.2.1.3 Ion pump cell

If a direct current is made to flow between the electrodes of a cell, with reference gas (air) in one chamber and an inert gas in the other chamber, the current flow will cause a pumping of oxygen molecules from one side to the other. The action obeys Faraday's laws and the quantity of oxygen pumped by diffusion into the inert gas is given by:

$$Q = \frac{I}{4F} \quad (7)$$

where

Q is the quantity of oxygen pumped, in mol s⁻¹;

I is the current (A);

F is the Faraday constant (9,648 53 x 10⁴ C mol⁻¹).

This is used generally in two basic configurations.

3.2.1.4 Limiting current

A diffusion restriction such as a pinhole limits the rate of arrival of oxygen molecules at the measuring electrode, and a constant voltage across the electrodes ensures that all the oxygen arriving at the measuring electrode is pumped to the other side. This reduces the partial pressure of oxygen at the cathode close to zero. In this limiting condition, the current flowing is determined by the rate of diffusion of oxygen through the restriction, which in turn is proportional to the oxygen concentration in the sample gas. The current generated is quantitatively related to the number of oxygen molecules transferred. An example is shown in Figure 6.

3.2.1.5 Fixed volume (pump-gauge devices)

This configuration consists of two sets of electrodes arranged across a small fixed volume. The first set comprises a concentration (gauge) cell, the second set the ion pump. The volume is initially swept free of oxygen molecules by the ion pump to a predetermined low level as determined by the concentration cell. Pump action is then initiated in the opposite direction until the concentration cell reading shows that the oxygen concentration in the volume and that outside at the sample side, are the same. The current and time required to achieve this are related to the oxygen concentration of the sample gas. An example is shown in Figure 7.

3.2.2 Reference gas

All analyzers using the high-temperature electrochemical concentration cell require some form of reference. This could be an applied reference gas of known and constant partial pressure – for convenience usually air is employed – although in principle it could be any known, stable oxygen partial pressure. In some instances, a sealed reference is used, where the oxygen partial pressure is maintained at a constant level (see 3.2.1.2.6).

NOTE The sensor output is a function of the partial pressure of oxygen in the sample, provided the reference has a constant partial pressure of oxygen.

3.2.3 In situ analyzer

The in situ analyzer has the high-temperature electrochemical sensor situated in the sample; however the sensor may require a filter to remove particulates.

One version of the in situ analyzer controls the temperature of the sensor in the range of 500 °C to 900 °C. In this case the sample temperature cannot exceed the control temperature. The second version relies on the temperature of the sample to attain the operating temperature. It is then necessary to measure the sensor temperature to enable the oxygen value to be calculated.

3.2.4 Extractive analyzer

This can be subdivided into two groups: close coupled and extractive. In the "extractive" analyzer the sensor head is installed outside the gas stream to be measured, and the sample is drawn through a sample probe and presented to the sensor which is maintained at a controlled temperature to ensure ionic conduction (typically in the range of 500 °C to 900 °C).

Additionally, the extractive analyzer may require sample conditioning. The extractive analyzer may require a filter to remove particulates, and a driving force (often an aspirator) to move the sample. The pipework involved should be minimized and maintained above the dew-point of any condensable species to prevent formation of any condensation.

3.2.5 Hazardous area

Area in which an explosive gas atmosphere is present, or may be expected to be present, in quantities such as to require special precautions for the construction, installation and use of devices

3.2.6 Flame trap

A device used to prevent a flame, resulting from the ignition of a flammable gas mixture, from propagating.

3.2.7 Essential ancillary units

Essential ancillary units are those without which the analyzer will not operate (e.g., pumps for aspirators, calibration systems, etc.).

4 Procedures for specification

4.1 General

The procedures for specification are detailed in IEC 61207-1. They cover:

- operation and storage requirements;
- specification of ranges of measurement and output signals;
- limits of uncertainties;
- recommended reference values and rated ranges of influence quantities.

In this part of IEC 61207, specifications of ranges for ancillary equipment are given. Additional terms for specification of performance and important aspects of performance relevant to high-temperature electrochemical sensors are also detailed.

4.2 Specification of essential units and ancillary services

4.2.1 General

All oxygen analyzers utilizing high-temperature electrochemical concentration cells require a reference gas supply. This is usually air, filtered to remove moisture and oil. Analyzers require facilities for calibration after installation. Bottled calibration gases and pressure regulation facilities are generally required.

4.2.2 Rated range of reference gas pressure

Reference gas pressure in practice may have small effects on uncertainty.

The reference gas pressure will also affect the reference gas flow. High flows can cause cooling of electrodes and subsequent uncertainties.

4.2.3 Rated range of calibration gas pressure

Calibration gas pressure may have small effects on uncertainty. Calibration gas pressure will also affect calibration gas flow in a similar manner as described in 4.2.2.

4.2.4 Rated range of aspirator gas pressure

For analyzers employing aspirators, the rated range of aspirator gas pressure is required to ensure correct sample flow (and sometimes reference air flow).

4.3 Additional terms related to the specification of performance

4.3.1 The following additional statements may be required to define the performance of the analyzer. Depending on the design details, some of these additional terms may be omitted.

4.3.2 Hazardous classification of the area in which the sensor head and electronic unit are to be located. General purpose analyzers will not be suitable for location in hazardous areas.

4.3.3 As the high-temperature electrochemical sensor is a potential ignition source, an additional statement on the permissible level of flammable gas in the sample is required.

NOTE Many analyzers are designed to prevent ignition of the sample gas, for example by using flame traps.

4.3.4 The high-temperature electrochemical sensor has a finite life expectancy and will require occasional replacement. The actual cell life will be dependent on the sample.

4.4 Important terms related to the specification of performance

4.4.1 General

Although covered in IEC 61207-1, the following terms are particularly relevant.

4.4.2 Rated range of sample gas temperature

In an in situ analyzer, operation will only be satisfactory within the rated range of sample gas temperatures. In an extractive analyzer the extraction probe will only be suitable within the rated range of the sample gas temperature.

4.4.3 Rated range of sample gas pressure

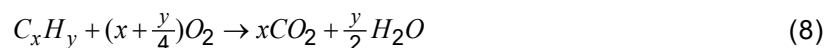
In certain analyzer designs of the extractive type, sample pressure is important if the sample is vented to the atmosphere. The sample gas pressure shall be within the rated range to ensure sample flow.

4.4.4 Rated range of interfering components

If a high-temperature electrochemical sensor is used to measure the oxygen content of a gaseous mixture which contains moisture and gases capable of being oxidized at the operating temperature of the sensor, then the oxygen content figures obtained using a high-temperature electrochemical sensor will always be lower than those obtained when using an analyzer based on measuring a preconditioned dry sample (e.g., a paramagnetic oxygen analyzer).

This is due to two facts:

- a) Oxygen is consumed at the high-temperature cell surface in accordance with the oxidation reaction associated with the oxidizable gas. An illustration of this is given in Formula (8) for a hydrocarbon present in an oxygen containing mixture:



where C_xH_y is a hydrocarbon molecule comprising x atoms of carbon and y atoms of hydrogen. In this example, every molecule of hydrocarbon present would reduce the oxygen content by $(x + y/4)$ molecules.

Carbon monoxide (CO) is a common background gas present in a typical combustion flue gas mixture. The effect is illustrated in Formula (9) and in this case every two molecules of carbon monoxide reduce the oxygen content by one molecule.



The consumption of oxygen by these oxidation reactions will reduce the final measured oxygen reading. The impact of this reduction will depend on the application.

If a well-controlled combustion process is being measured with a few per cent oxygen present, then the net reduction in the oxygen content will typically be less than 0,01% and so the induced uncertainty will be less than 0,5 % of the reading, which is a small uncertainty and can be ignored for most practical purposes. Under the condition of low oxygen level, which results in incomplete combustion of the fuel present and increased levels of carbon monoxide, the uncertainty will be much greater and may give a significantly lower than expected oxygen reading. However, since a commercial combustion system will typically have active feedback adjustment, a low oxygen reading will normally result in extra oxygen (air) being added to the fuel mix to increase combustion efficiency and therefore, the impact of this effect is normally acceptable in this application.

If the application involves measuring low level (ppm) oxygen impurity in nitrogen (or other inert background), then any cross sensitivity to oxidizable gases present could be very significant. In some instances, the oxidizable gases could potentially consume all of the oxygen present. In order to minimize the effect of this consumption of oxygen, the measurement may be optimized by adjusting the operating temperature, the choice of electrode catalyst and selective deactivation of particular activation pathways on the catalyst associated with oxidation reactions. By these means, the cross sensitivity to oxidizable gases can be reduced considerably and allows the application of the solid electrolyte in these high purity applications. These advantages should be considered in combination with the potential disadvantages of the resultant reduction in sensitivity if the working temperature is significantly lowered, and possible heightened susceptibility to catalyst poisoning.

- b) There are sample volume differences: the electrochemical cell uses the wet gas basis whilst the paramagnetic analyzer often uses the dry gas basis because water vapour in the source gas is removed prior to measurement.

NOTE 1 It is understood that the inherent selectivity of the zirconium oxide, based on the property of oxygen ion mobility, makes direct interferences not possible. Indirect interferences can occur of the type in a) above, or by screening effects, or by parasitic chemical reactions. Also oxygen-based substances which thermally decompose at the cell operating temperature would obviously interfere with the O_2 determination.

NOTE 2 Some substances can poison the high-temperature electrochemical cell in a permanent manner, thereby reducing the sensitivity of the cell to oxygen. The poisoning can be a result of decomposition products formed and/or other chemicals present in the sample coating or permanently adhering to the catalytic surfaces. For example, free halogens, certain sulphur compounds, silicones, and lead are commonly recognized poisons.

5 Procedures for compliance testing

5.1 General

In order for a high-temperature electrochemical sensor to be used for the quantitative analysis of oxygen in a sample, the sensor unit shall be maintained at a constant temperature, or the analyzer should measure the temperature of the sensor and carry out the necessary correction for any variation in the temperature.

The tests given in Clause 5 apply to the complete analyzer as supplied by the manufacturer and include all necessary ancillary equipment to ensure its correct functioning. It will be set up by the manufacturer, or in accordance with his instructions, prior to testing.

The calibration of the sensor head can usually be carried out using two methods.

The first method utilizes a calibration chamber in which the sensor is enclosed and the calibration gas is then passed into the chamber. This represents the sampling of calibration gases as if they were the sample.

The second method utilizes the normal calibration facility, as designed into the analyzer, whereby the calibration gas is injected on to the sensor without removing it from its working environment. Figure 8 shows the general test arrangements for the in situ analyzer and Figure 9 for the extractive analyzer.

Both calibration methods should be used initially. Providing the results obtained by each method are within acceptable limits, the normal calibration facility should be used for all other tests except the response time test.

Instrument air or some other oxygen-containing gas mixture of known partial pressure is used as the reference gas and as the sample gas in order to measure and calibrate for U_a . Three other calibration gases representing approximately 10 %, 50 %, and 90 % of the measuring range of oxygen shall be used. The composition of the calibration gases should be traceable to an accepted standard or checked by independent means. (See IEC 61207-1 for relevant standards.)

5.2 Testing procedures

The following relevant testing procedures and definitions are detailed in IEC 61207-1:

- intrinsic uncertainty;
- linearity uncertainty;
- repeatability uncertainty;
- output fluctuation;
- drift;
- delay time, rise time and fall time;
- interference uncertainty;
- variation (influence uncertainty);
- warm-up time.

The ancillary equipment, necessary for the correct functioning of the analyzer, will be maintained under reference conditions.

Additional test details for analyzers utilizing high-temperature electrochemical sensors are given below.

Due to the nature of the signal, the sample and reference gases shall always contain some oxygen.

5.3 Output fluctuation

The output fluctuation depends on the level of oxygen to be measured. The analyzer is presented with an agreed test gas and the test procedure detailed in IEC 61207-1:2010, 5.6.5, is used. The minimum detectable change is taken as twice the output fluctuation (IEC 61207-1:2010, 3.5.12).

5.4 Delay time, rise time and fall time

The time constants shall be determined for the linearized oxygen signal.

NOTE 1 For in situ and for extractive analyzers, the calibration gas can be introduced directly on to the sensor unit, via the calibration facility, thus giving the delay time and the 90 % response time of the sensor. It can also be introduced as a sample, thus giving the lag time and 90 % response time of the system.

The manufacturers' recommended flow rate shall be used.

For the test method, see IEC 61207-1:2010, 5.6.7, or the following:

Calibration gases representing approximately 10 % and 90% of the measurement range of oxygen are connected to the inlet of the system via a three-way valve and sample appropriate tubing (see Figures 8 and 9). The gas sample lines from the valve to the system inlet should be kept as short as possible.

Whilst the analyzer output is recorded with a time logging data recording device, the analyzer is exposed to the 10 % test gas until a constant output reading is obtained. The 90 % calibration gas is then introduced at the analyzer inlet and the time noted when the three-way valve is moved to accomplish this. Gas flow is continued until a constant reading is obtained.

The 10 % calibration gas is again introduced at the analyzer inlet and the time noted when the changeover valve is moved to accomplish this. Gas flow is continued until a constant reading is obtained.

The values for the delay time, rise time and fall time are determined from the output versus time graphs obtained.

The value of the 90 % response time is obtained in both an upscale and downscale direction by the addition of the delay time, and the rise time or fall time.

NOTE 2 For extractive analyzers, the values so determined represent the delay time, rise time, and fall times for sample gases at ambient temperature. When the sample is at high temperature (i.e. in the range 250 °C to 1 800 °C), and depending on the length and internal diameter of the sample probe, the values will be reduced by up to a factor of 2,5 due to the change in density of the sample.

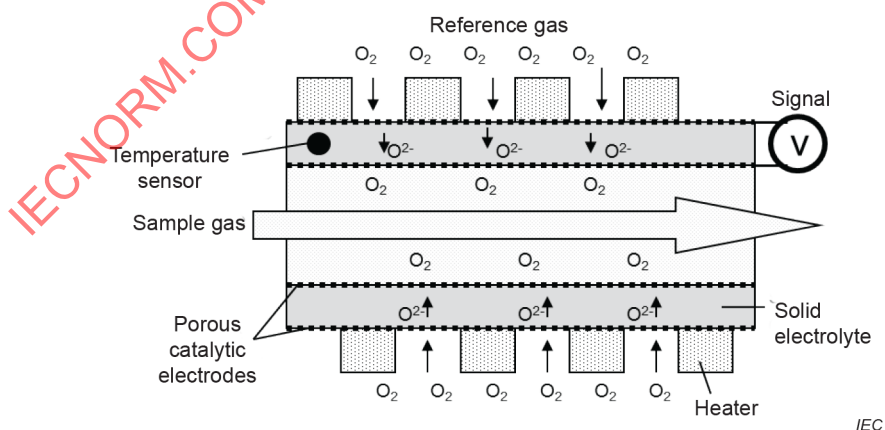
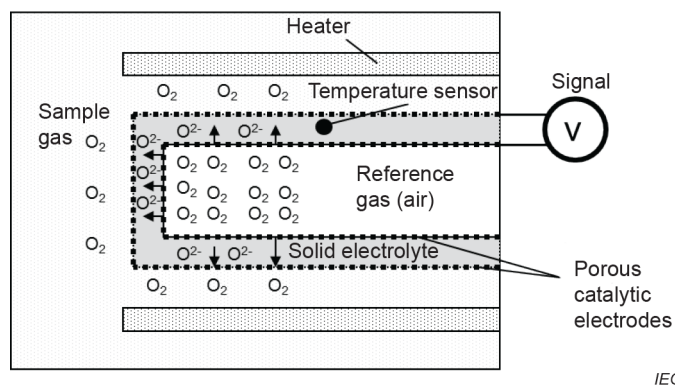
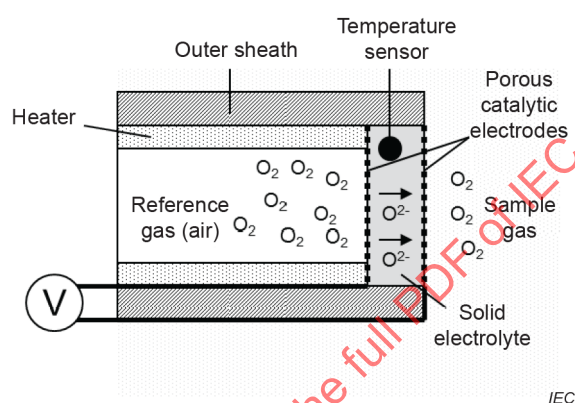


Figure 1 – Flow through tube sensor



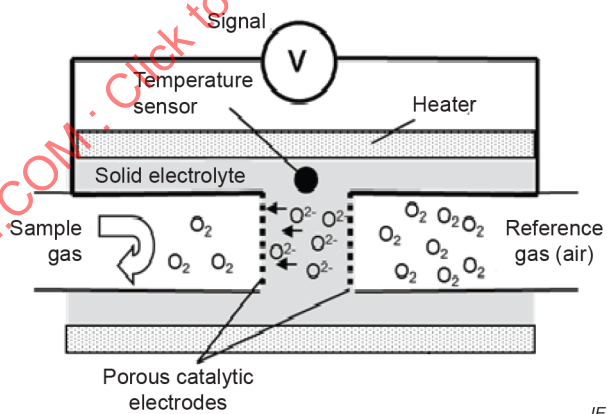
IEC

Figure 2 – Test tube sensor



IEC

Figure 3 – Disc sensor



IEC

Figure 4 – Twin chamber design

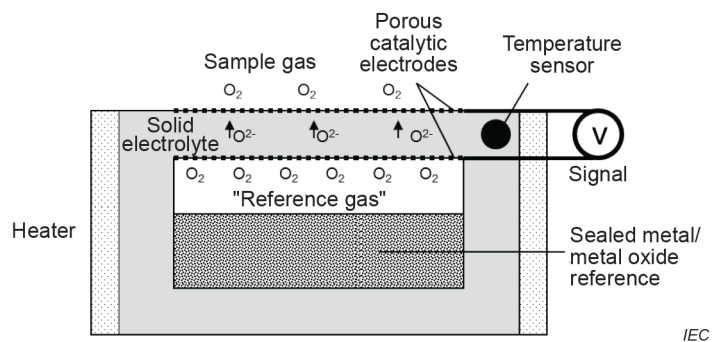


Figure 5 – Sealed reference design

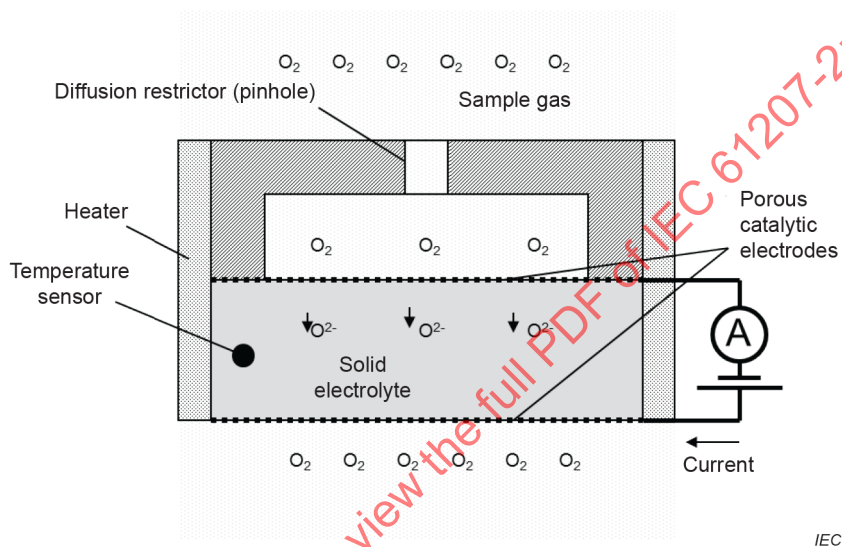
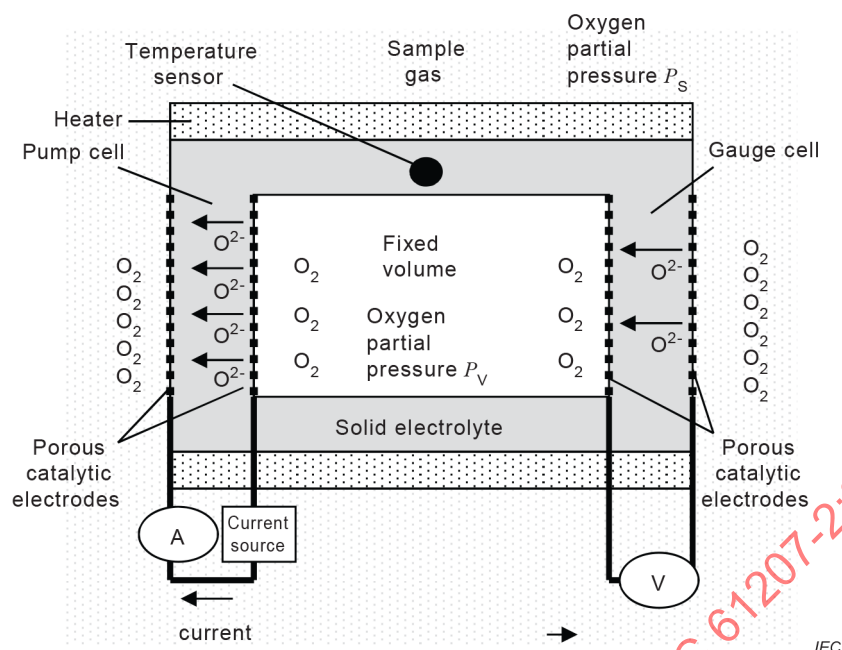
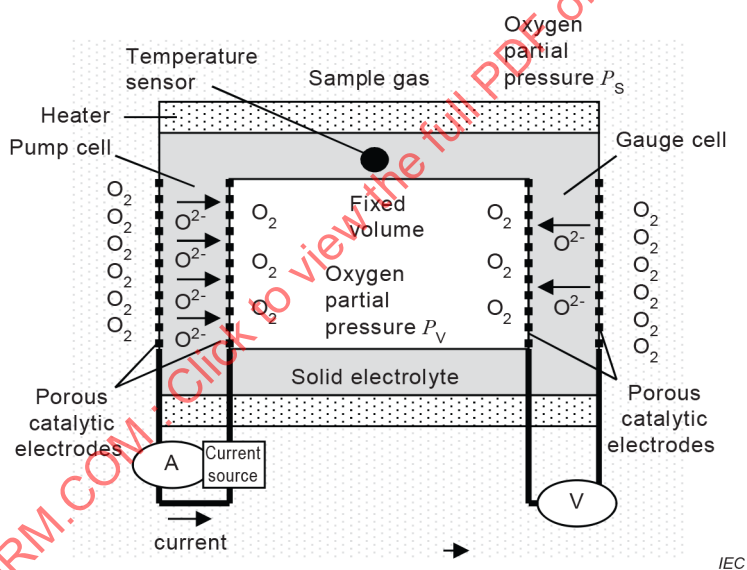


Figure 6 – Limiting current design



a) Pump down cycle $P_V = 0$



b) Pump up cycle $P_V = P_S$

Figure 7 – Fixed volume design

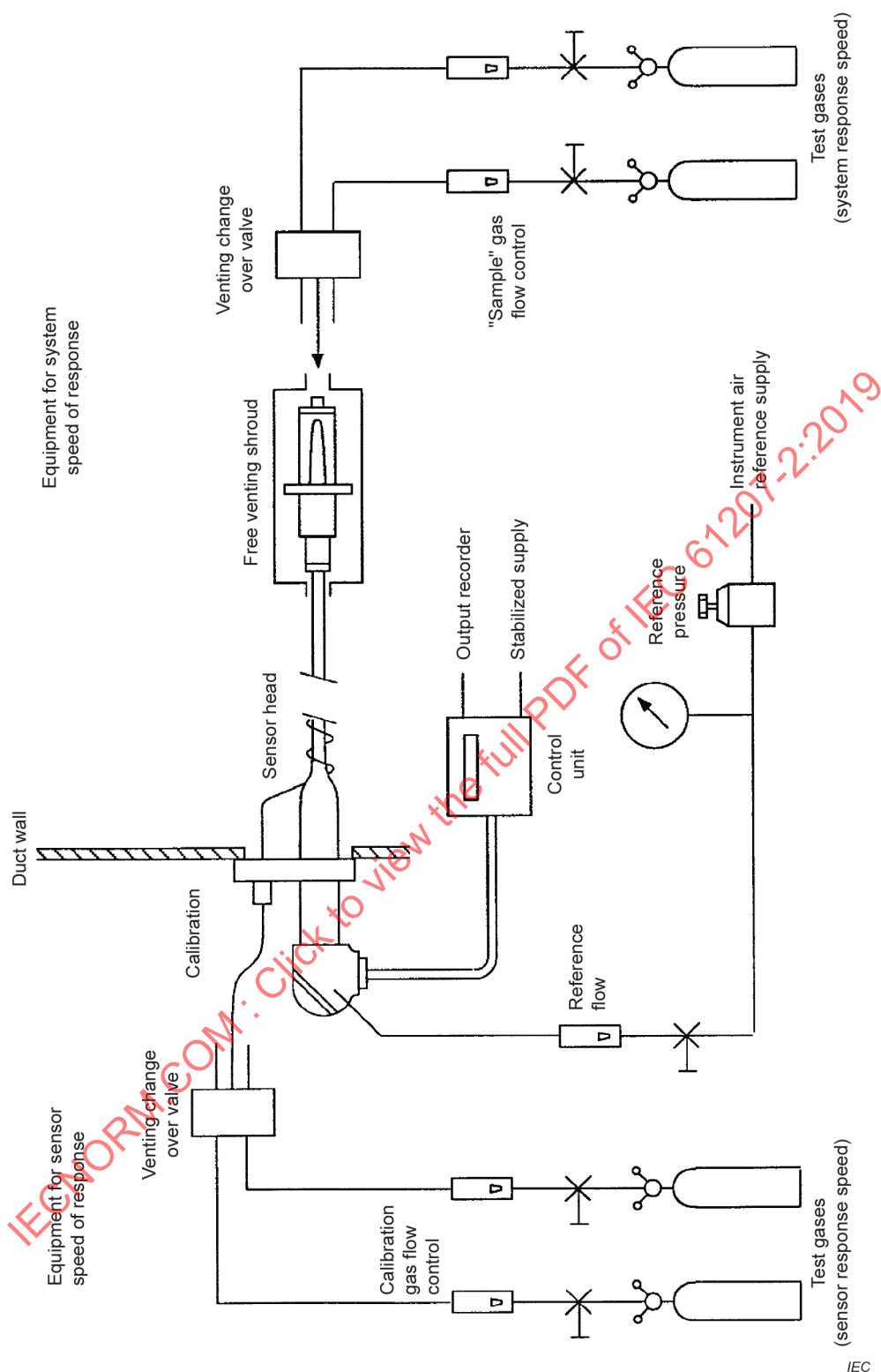
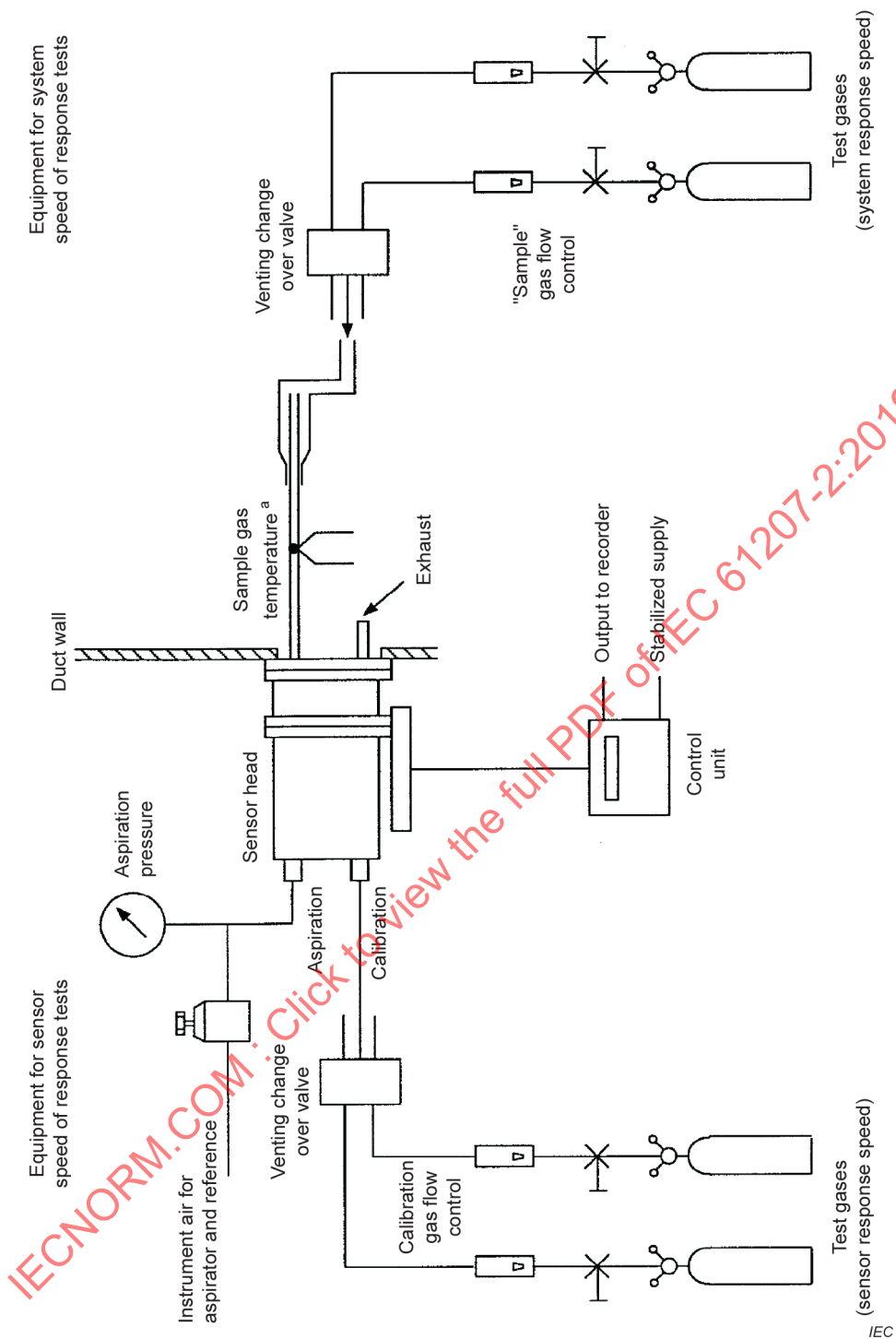


Figure 8 – General test arrangement: In situ analyzer



^a Temperature of sample probe can be measured for accurate response tests, see 5.4, note 2.

Figure 9 – General test arrangement: Extractive analyzer

Bibliography

IEC 60654 (all parts), *Operating conditions for industrial-process measurement and control equipment*

ISO 9001, *Quality management systems – Requirements*

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 61207-2:2019

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	23
INTRODUCTION.....	25
1 Domaine d'application	26
2 Références normatives	26
3 Termes, définitions et concepts	26
3.1 Termes et définitions	26
3.2 Concepts	27
3.2.1 Capteur électrochimique à haute température.....	27
3.2.2 Gaz de référence	31
3.2.3 Analyseur in situ	31
3.2.4 Analyseur extractif	31
3.2.5 Zone dangereuse.....	31
3.2.6 Pare-flamme	31
3.2.7 Unités auxiliaires essentielles	31
4 Procédure de spécification	32
4.1 Généralités	32
4.2 Spécification des unités essentielles et services auxiliaires	32
4.2.1 Généralités	32
4.2.2 Plage assignée de la pression du gaz de référence	32
4.2.3 Plage assignée de la pression du gaz étalon	32
4.2.4 Plage assignée de la pression du gaz de l'aspirateur.....	32
4.3 Termes supplémentaires relatifs à la spécification des performances.....	32
4.4 Termes importants relatifs à la spécification des performances.....	33
4.4.1 Généralités	33
4.4.2 Plage assignée de la température du gaz échantillon	33
4.4.3 Plage assignée de la pression du gaz échantillon	33
4.4.4 Plage assignée des composants interférents	33
5 Procédure pour les essais de conformité	34
5.1 Généralités	34
5.2 Procédures d'essai	35
5.3 Fluctuation du signal de sortie	35
5.4 Temps de retard, temps de montée et temps de descente.....	35
Bibliographie.....	42
Figure 1 – Capteur à tube traversant.....	36
Figure 2 – Capteur à tube à essai	37
Figure 3 – Capteur à disque.....	37
Figure 4 – Conception à chambres jumelées.....	37
Figure 5 – Conception à chambre de référence scellée	38
Figure 6 – Conception à courant limiteur.....	38
Figure 7 – Conception à volume fixe	39
Figure 8 – Agencement d'essai général: analyseur in situ	40
Figure 9 – Agencement d'essai général: analyseur extractif.....	41

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**EXPRESSION DES QUALITÉS DE FONCTIONNEMENT
DES ANALYSEURS DE GAZ –****Partie 2: Mesure de l'oxygène contenu dans le gaz en utilisant
des capteurs électrochimiques à haute température**

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de l'IEC). L'IEC a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, l'IEC – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de l'IEC"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'IEC, participent également aux travaux. L'IEC collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de l'IEC concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de l'IEC intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de l'IEC se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de l'IEC. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que l'IEC s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; l'IEC ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de l'IEC s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de l'IEC dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de l'IEC et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) L'IEC elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de l'IEC. L'IEC n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à l'IEC, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de l'IEC, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de l'IEC ou de toute autre Publication de l'IEC, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de l'IEC peuvent faire l'objet de droits de brevet. L'IEC ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale IEC 61207-2 a été établie par le sous-comité 65B: Equipements de mesure et de contrôle-commande, du comité d'études 65 de l'IEC: Mesure, commande et automation dans les processus industriels.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition parue en 1994. Cette édition constitue une révision technique.

Cette édition inclut les modifications techniques majeures suivantes par rapport à l'édition précédente:

- a) tous les termes et définitions concernant le document ont été actualisés le cas échéant;
- b) la description du principe du générateur électrochimique a été étendue et clarifiée;

- c) de nouvelles définitions et figures ont été ajoutées pour les différentes méthodes de mesure de l'oxygène, en utilisant des électrolytes solides pour les générateurs électrochimiques;
- d) de nouvelles figures ont été ajoutées pour les descriptions existantes des cellules à pompe ionique;
- e) une description plus détaillée des effets de la présence de gaz oxydants a été ajoutée;
- f) toutes les références à des «erreurs» ont été remplacées par des «incertitudes» et l'actualisation des définitions a été effectuée en fonction.

Le texte de cette Norme internationale est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
65B/1156/FDIS	65B/1158/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/IEC, Partie 2.

Cette Norme internationale doit être utilisée conjointement avec l'IEC 61207-1:2010.

Une liste de toutes les parties de la série IEC 61207, publiées sous le titre général *Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs de gaz*, peut être consultée sur le site web de l'IEC.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de l'IEC sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

INTRODUCTION

La présente partie de l'IEC 61207 comprend la terminologie, les définitions, les spécifications et les essais propres aux analyseurs d'oxygène utilisant des capteurs électrochimiques à haute température.

Les analyseurs d'oxygène utilisant des capteurs électrochimiques à haute température qui fonctionnent à des températures dépassant généralement 500 °C ont une large gamme d'applications pour la mesure de l'oxygène contenu dans des échantillons de gaz. De tels échantillons résultent typiquement d'un processus de combustion ou de mesures des impuretés d'oxygène.

Il existe deux principaux types d'analyseurs, l'analyseur in situ, dans lequel le capteur est placé dans la canalisation du processus, et l'analyseur «extractif», dans lequel l'échantillon est extrait de la canalisation par l'intermédiaire d'un système d'échantillonnage simple, et présenté au capteur.

Un analyseur comprend typiquement une tête de capteur, montée sur la canalisation du processus, et une unité de commande montée à distance et munie d'un câble d'interconnexion.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 61207-2:2019

EXPRESSION DES QUALITÉS DE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS DE GAZ –

Partie 2: Mesure de l'oxygène contenu dans le gaz en utilisant des capteurs électrochimiques à haute température

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 61207 s'applique à tous les aspects des analyseurs utilisant des capteurs électrochimiques à haute température pour la mesure de l'oxygène contenu dans le gaz.

Elle s'applique aux analyseurs in situ et extractifs, ainsi qu'aux analyseurs installés à l'intérieur et à l'extérieur.

La présente partie a pour objet:

- de spécifier la terminologie et les définitions relatives aux caractéristiques fonctionnelles des analyseurs de gaz utilisant un capteur électrochimique à haute température pour mesurer en continu la concentration d'oxygène dans un échantillon de gaz;
- d'unifier les méthodes utilisées pour établir et vérifier les spécifications relatives aux caractéristiques fonctionnelles de tels analyseurs;
- de spécifier les essais à effectuer afin de déterminer les caractéristiques fonctionnelles et la manière d'effectuer ces essais;
- fournir des documents de base appuyant l'application des normes de gestion de la qualité reconnues sur le plan international.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

IEC 61207-1:2010, *Expression des performances des analyseurs de gaz – Partie 1: Généralités*

3 Termes, définitions et concepts

3.1 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>

3.2 Concepts

3.2.1 Capteur électrochimique à haute température

3.2.1.1 Généralités

Le capteur est généralement commandé à une température haute et stable, typiquement supérieure à 500 °C. Cette haute température est normalement maintenue par le biais d'un élément chauffant électrique. Cependant, dans certaines applications in situ soumises à de hautes températures, le capteur peut exiger l'application d'un refroidissement. Le capteur peut également fonctionner en mode passif avec détection de température, lorsque le chauffage est assuré par l'environnement de l'échantillon et que la température mesurée est utilisée dans le calcul de la concentration en oxygène. La construction d'un capteur électrochimique à haute température peut prendre deux formes de base:

- a) générateur électrochimique de concentration,
- b) cellule à pompe ionique.

3.2.1.2 Générateur électrochimique de concentration (cellule de mesure)

3.2.1.2.1 Généralités

La plupart des analyseurs disponibles dans le commerce utilisent le générateur électrochimique de concentration qui comprend deux volumes de gaz, chacun dans une chambre, séparés par un électrolyte solide conducteur d'ions d'oxygène, et munis d'une électrode poreuse de chaque côté. L'un des côtés est rempli de gaz échantillon, tandis que l'autre reçoit un gaz de référence, présentant une pression partielle d'oxygène constante. Le gaz de référence doit être composé en partie d'oxygène. Le gaz de référence est généralement de l'air, mais il peut s'agir d'un autre mélange à pression partielle d'oxygène constante, ou même d'un gaz de référence dans une chambre scellée, dans laquelle la pression partielle d'oxygène est maintenue via un mélange métal/oxyde métallique.

Les électrodes sont catalytiques et l'interface électrode/électrolyte solide à température élevée permet la formation d'ions d'oxygène (O^{2-}), pouvant ensuite se diffuser à l'interface d'électrolyte solide. Cette interface reste une barrière infranchissable pour les autres gaz présents, et constitue ainsi un mode sélectif permettant de déterminer la pression partielle d'oxygène présente dans le gaz échantillon. L'électrolyte solide est typiquement en oxyde de zirconium (zirconia), stabilisé à l'oxyde d'yttrium (yttria), tandis que l'électrode poreuse est à base de platine, bien que d'autres matériaux puissent être utilisés. L'amplitude du signal dépend de la température et exige donc une faible incertitude de mesure de la température au niveau de l'interface d'électrolyte solide, en se basant sur des capteurs de température conformes à ceux donnés dans l'IEC 60584 et l'IEC 60751, ainsi qu'une bonne stabilité du chauffage fourni afin d'obtenir les hautes températures exigées pour un fonctionnement efficace et précis.

Lorsque le capteur est porté à une température à laquelle l'électrolyte solide conduit des ions d'oxygène et lorsque la force électromotrice (f.e.m.) entre les deux électrodes est mesurée, la sortie est rapportée au logarithme du rapport des pressions partielles d'oxygène à chacune des électrodes, selon l'équation de Nernst:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1)$$

$$E = k \log_{10} \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

$$E(\text{mV}) = 0,0496 T \log_{10} \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

où:

P_1 est la pression partielle d'oxygène dans le gaz de référence;

P_2 est la pression partielle d'oxygène dans le gaz échantillon;

E est la sortie de la force électromotrice du générateur, exprimée en mV;

R est la constante du gaz ($8,314\ 4\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$);

T est la température absolue (K);

F est la constante de Faraday ($9,648\ 53 \times 10^4\ \text{C mol}^{-1}$);

k est le coefficient de Nernst (facteur de pente).

Ainsi, si la pression partielle d'oxygène est connue à une électrode (P_1) donnée, la différence de potentiel entre les deux électrodes permet de déterminer la pression d'oxygène non connue au niveau de l'autre électrode (P_2).

Dans les formules ci-dessus, c'est la pression partielle d'oxygène des deux côtés qui est importante, et non la composante fractionnaire de l'oxygène. Par conséquent, si des mélanges à composantes identiques et contenant de l'oxygène (par exemple de l'air), mais présentant des pressions absolues différentes, sont appliqués de chaque côté de l'électrolyte solide, le signal ne va pas être de 0 mV mais va être proportionnel au logarithme du rapport des pressions absolues des gaz de chaque côté.

La réponse nernstienne du capteur électrochimique céramique à haute température couvre une très large gamme de différences de pressions partielles d'oxygène et le signal de sortie du capteur augmente de manière logarithmique au fur et à mesure de la réduction linéaire de la pression partielle d'oxygène à une température donnée. Le signal de sortie du capteur est directement proportionnel à la température donnée. Pour une analyse quantitative, il convient donc que la température du générateur soit étroitement commandée et/ou mesurée, et que les corrections nécessaires soient appliquées à la Formule (1).

En théorie, la f.e.m. de sortie du capteur, lorsque les pressions partielles du gaz échantillon et du gaz de référence sont égales, est de 0 V. Cependant, pour certains capteurs, l'astatisme est mesuré et est considéré en grande partie comme étant dû à des effets thermoélectriques et aux gradients de température sur les électrodes. Cet astatisme peut être en théorie considéré comme une constante supplémentaire (potentiel d'asymétrie).

$$E(\text{mV}) = k \log_{10} \frac{P_1}{P_2} + U_a \quad (4)$$

$$E(\text{mV}) = 0,0496 \log_{10} \frac{P_1}{P_2} + U_a \quad (5)$$

où:

U_a désigne le potentiel d'asymétrie (mV).

Une conduction d'ions d'oxygène non idéale peut également être compensée par l'introduction de modifications au facteur de pente k .

Dans la pratique, il est admis que les fabricants dont les capteurs présentent un astatisme fournissent des valeurs U_a moyennes pratiques pour faciliter l'étalonnage. Les équipements modernes peuvent compenser automatiquement le potentiel d'asymétrie pendant l'étalonnage à l'air atmosphérique (c'est-à-dire lorsqu'il y a de l'air dans les deux chambres).

Les applications typiques sont les applications de commande de combustion, qui mesurent des quantités d'oxygène de l'ordre de quelques points de pourcentage dans des conditions de fonctionnement normales, ou bien les applications liées à la contamination de l'oxygène, par exemple dans la production et la purification d'azote via des unités de séparation des gaz de l'air (ASU¹), dont la grandeur de mesure est de l'ordre de quelques parties par millions (ppm). Cette technique offre donc une plage de mesure potentielle très étendue, allant d'une quantité d'oxygène de 100 % jusqu'à des concentrations inférieures à 1 ppm. En pratique, la limite inférieure de mesure quantitative dépend de l'intégrité de fermeture hermétique de l'appareil et des limitations du circuit électronique. La circulation des gaz vers les côtés gaz échantillon et gaz de référence de l'interface d'électrolyte solide peut s'effectuer au niveau des capteurs de l'électrolyte solide par circulation active ou par diffusion.

Quelques exemples de conceptions générales de capteurs sont donnés de 3.2.1.2.2 à 3.2.1.2.6. A des fins de simplification, les capteurs de température dans ces figures sont présentés comme étant positionnés au niveau de l'interface d'électrolyte solide. Cependant, la mise en œuvre pratique d'une conception générale peut restreindre l'emplacement physique effectif du capteur de température. Un emplacement non idéal peut engendrer un décalage de tension (U_a), comme représenté dans la Formule (4) et la Formule (5).

NOTE Les électrodes sont souvent en platine et l'électrolyte céramique est habituellement en oxyde de zirconium, totalement ou partiellement stabilisé à l'oxyde d'yttrium, à l'oxyde de calcium ou à l'oxyde de thorium qui, lorsqu'il est chauffé à plus de 500 °C, permet au mécanisme de transfert de charge d'obtenir principalement la conduction des ions d'oxygène.

3.2.1.2.2 Capteur à tube traversant

Un tube constitué d'électrolyte solide reçoit des électrodes poreuses sur ses faces intérieure et extérieure. Le tube est scellé au niveau des conduits d'entrée et de sortie, et le gaz échantillon passe à travers l'intérieur du tube, tandis que le gaz de référence (air) entoure la face extérieure du tube. Un schéma est donné à la Figure 1.

3.2.1.2.3 Capteur à tube à essai

Un tube d'électrolyte solide est scellé à une extrémité et des électrodes poreuses sont disposées sur ses faces intérieure et extérieure. Le gaz échantillon circule ou se diffuse autour de l'extérieur du tube. L'intérieur du tube comprend un gaz de référence (air). Un élément chauffant externe permet d'obtenir la haute température exigée. Un schéma est donné à la Figure 2.

3.2.1.2.4 Capteur à disque

Un disque d'électrolyte solide comportant une électrode poreuse sur chacune de ses faces est scellé dans un tube, présentant un coefficient de dilatation thermique adapté. La face extérieure du disque est exposée au gaz échantillon, tandis que sa face intérieure est exposée à un gaz de référence (air). Un élément chauffant interne, côté gaz de référence, permet d'obtenir la haute température exigée. Cette configuration se prête à une utilisation dans le cadre de mesures d'oxygène par sonde in situ. Un schéma est donné à la Figure 3.

3.2.1.2.5 Conception à chambres jumelées

Dans cette conception, le gaz échantillon et le gaz de référence pénètrent dans les deux chambres, séparées par une interface d'électrolyte solide, par circulation active ou par diffusion. La haute température de fonctionnement exigée est obtenue par une bande chauffante, ou un système équivalent, disposé autour de la face extérieure du tube d'électrolyte solide, ce qui donne une zone relativement étendue où le gradient thermique est nul, ce qui permet d'obtenir des valeurs lues très stables. Cet agencement se prête

¹ ASU = air separation unit.

idéalement à un analyseur extractif ou un analyseur extractif de proximité. Un schéma est donné à la Figure 4.

3.2.1.2.6 Conception à chambre de référence scellée

Cette conception présente des similarités avec les configurations générales ci-dessus, à ceci près qu'au lieu d'utiliser un gaz de référence constamment renouvelé (de l'air), le volume de référence utilisé est ici scellé. Il est important de maintenir constante dans ce volume la pression partielle d'oxygène, ce qui est normalement réalisé en utilisant un mélange de poudres de métal et de poudres d'oxydes métalliques, qui maintient l'équilibre au sein de la chambre de référence et fait office à la fois de source et de puits d'oxygène. Cela présente l'avantage de ne pas exiger de gaz de référence, par contre la conception est plus sensible à une rupture d'étanchéité côté volume de référence. Cet équilibre est présenté dans la Formule (6), dans laquelle a et b sont des constantes, et M et O représentent respectivement une molécule de métal et une molécule d'oxygène. Un schéma est donné à la Figure 5. Ce type de capteur peut présenter une durée de vie limitée, selon les conditions de fonctionnement.



3.2.1.3 Cellule à pompe ionique

Si un courant continu circule entre les électrodes d'une cellule, alors que l'une des chambres contient le gaz de référence (de l'air) et l'autre chambre un gaz noble, le flux de courant entraîne un pompage des molécules d'oxygène d'une chambre à l'autre. Cette action obéit aux lois de Faraday et la quantité d'oxygène pompée par diffusion dans le gaz noble est donnée par la formule:

$$Q = \frac{I}{4F} \quad (7)$$

où:

Q désigne la quantité d'oxygène pompée, exprimée en mol s⁻¹;

I désigne le courant (A);

F désigne la constante de Faraday (9,648 53 x 10⁴ C mol⁻¹).

Ce type de cellule est généralement utilisé en deux configurations de base.

3.2.1.4 Courant limiteur

Un dispositif de restriction de diffusion tel qu'un orifice de diffusion limite le débit d'arrivée des molécules d'oxygène au niveau de l'électrode de mesure, et une tension constante, appliquée aux électrodes, assure le pompage vers l'autre côté de tout l'oxygène arrivant à l'électrode de mesure. Cela réduit la pression partielle d'oxygène au niveau de la cathode à un niveau quasi nul. Dans cette condition restrictive, le flux de courant est déterminé par le taux de diffusion de l'oxygène via le dispositif de restriction, lequel est lui-même proportionnel à la concentration en oxygène du gaz échantillon. Le courant généré est associé quantitativement au nombre de molécules d'oxygène transférées. Un exemple est donné à la Figure 6.

3.2.1.5 Volume fixe (appareils de mesure à pompe)

Cette configuration consiste en deux jeux d'électrodes disposés dans un petit volume fixe. Le premier jeu comprend un générateur de concentration (la cellule de mesure) et le second jeu la pompe ionique. Le volume est tout d'abord purgé de ses molécules d'oxygène par la pompe ionique, jusqu'à atteindre un faible niveau prédéterminé par le générateur de concentration. La pompe est ensuite actionnée dans le sens inverse jusqu'à ce que la valeur lue du

générateur de concentration indique que la concentration en oxygène dans le volume et la concentration en oxygène à l'extérieur, du côté gaz échantillon, soient identiques. Le courant ainsi que le temps exigés pour atteindre ce résultat sont fonction de la concentration en oxygène du gaz échantillon. Un exemple est donné à la Figure 7.

3.2.2 Gaz de référence

Tous les analyseurs utilisant un générateur électrochimique de concentration à haute température exigent de se baser sur des éléments de référence. Il peut s'agir de l'application d'un gaz de référence, de pression partielle connue et constante. Par souci de commodité, l'air est généralement employé, bien qu'en principe n'importe quel gaz présentant une pression partielle d'oxygène stable et connue puisse être utilisé. Dans certains cas, une chambre de référence scellée est utilisée, dans laquelle la pression partielle d'oxygène est maintenue à un niveau constant (voir 3.2.1.2.6).

NOTE Le signal de sortie du capteur est fonction de la pression partielle d'oxygène dans le gaz échantillon, sous réserve que le gaz de référence présente une pression partielle d'oxygène constante.

3.2.3 Analyseur in situ

Les capteurs électrochimiques à haute température de l'analyseur in situ sont placés dans l'échantillon; cependant, le capteur peut exiger un filtre pour éliminer les particules.

L'une des versions de l'analyseur in situ règle la température du capteur dans une plage de 500 °C à 900 °C. Dans ce cas, la température de l'échantillon ne peut pas dépasser la température réglée. La seconde version utilise la température de l'échantillon pour atteindre la température de fonctionnement. Il est alors nécessaire de mesurer la température du capteur pour pouvoir calculer la concentration en oxygène.

3.2.4 Analyseur extractif

Ce type d'analyseur peut être divisé en deux sous-groupes: les analyseurs extractifs et les analyseurs extractifs de proximité. Pour l'analyseur extractif, la tête de capteur est placée à l'extérieur du flux de gaz à mesurer et l'échantillon est aspiré par une sonde d'échantillon et présenté au capteur qui est maintenu à une température réglée, permettant d'assurer la conduction ionique (typiquement dans une plage de 500 °C à 900 °C).

L'analyseur extractif peut en outre exiger un conditionnement de l'échantillon. L'analyseur extractif peut aussi exiger un filtre pour l'élimination des particules, et une force d'entraînement (souvent un aspirateur) pour déplacer l'échantillon. Il convient de réduire le plus possible la tuyauterie nécessaire et de maintenir sa température au-dessus du point de rosée des gaz condensables pour éviter tout phénomène de condensation.

3.2.5 Zone dangereuse

Zone dans laquelle une atmosphère explosive gazeuse est présente ou susceptible d'être présente, dans des proportions telles qu'elles exigent des précautions spéciales pour la construction, l'installation et l'utilisation des appareils.

3.2.6 Pare-flamme

Appareil utilisé pour éviter la propagation d'une flamme résultant de l'inflammation d'un mélange de gaz inflammable.

3.2.7 Unités auxiliaires essentielles

Les unités auxiliaires essentielles sont celles sans lesquelles l'analyseur ne peut pas fonctionner (par exemple les pompes pour les aspirateurs, les systèmes d'étalonnage, etc.).

4 Procédure de spécification

4.1 Généralités

La procédure de spécification est détaillée dans l'IEC 61207-1. Elle englobe:

- les exigences de fonctionnement et de stockage,
- la spécification des plages de mesure et des signaux de sortie,
- les limites d'incertitude,
- les valeurs de référence recommandées et les plages assignées des grandeurs d'influence.

La présente partie de l'IEC 61207 donne les spécifications de plages pour les équipements auxiliaires. D'autres termes relatifs à la spécification des performances et des aspects importants des performances correspondant aux capteurs électrochimiques à haute température sont également détaillés.

4.2 Spécification des unités essentielles et services auxiliaires

4.2.1 Généralités

Tous les analyseurs d'oxygène utilisant des générateurs électrochimiques de concentration à haute température exigent une source de gaz de référence. Celle-ci est habituellement l'air, filtré pour éliminer l'humidité et l'huile. Les analyseurs exigent des installations permettant leur étalonnage après l'installation. Des gaz étalons en bouteille ainsi que des installations de régulation de la pression sont généralement exigés.

4.2.2 Plage assignée de la pression du gaz de référence

En pratique, la pression du gaz de référence peut avoir des effets mineurs sur l'incertitude.

Elle affecte également le débit du gaz de référence. Des débits élevés peuvent entraîner le refroidissement des électrodes et par conséquent des incertitudes.

4.2.3 Plage assignée de la pression du gaz étalon

La pression du gaz étalon peut avoir des effets mineurs sur l'incertitude. Elle affecte également le débit du gaz étalon, de manière similaire à celle décrite en 4.2.2.

4.2.4 Plage assignée de la pression du gaz de l'aspirateur

Pour les analyseurs utilisant des aspirateurs, il est exigé de respecter la plage assignée de la pression du gaz de l'aspirateur afin d'assurer un débit correct du gaz échantillon (et quelquefois un débit correct du gaz de référence).

4.3 Termes supplémentaires relatifs à la spécification des performances

4.3.1 Les indications supplémentaires suivantes peuvent être exigées pour définir les performances de l'analyseur. Selon les détails de conception, certains de ces termes supplémentaires peuvent être omis.

4.3.2 Classe de danger de la zone dans laquelle la tête de capteur et l'unité électronique doivent être placées. Les analyseurs d'usage général ne se prêtent pas à une implantation dans des zones dangereuses.

4.3.3 Les capteurs électrochimiques à haute température étant une source potentielle d'inflammation, il est exigé de spécifier, en outre, le niveau admissible de gaz inflammable dans l'échantillon.

NOTE De nombreux analyseurs sont conçus pour éviter l'inflammation du gaz échantillon en utilisant, par exemple, des pare-flammes.

4.3.4 Les capteurs électrochimiques à haute température ont une espérance de vie finie et exigent un remplacement occasionnel. Leur durée de vie effective dépend de l'échantillon.

4.4 Termes importants relatifs à la spécification des performances

4.4.1 Généralités

Bien qu'ils soient couverts dans l'IEC 61207-1, les termes suivants sont particulièrement importants.

4.4.2 Plage assignée de la température du gaz échantillon

Pour un analyseur in situ, le fonctionnement n'est satisfaisant que dans la plage de températures assignée du gaz échantillon. Pour un analyseur extractif, la sonde d'extraction n'est appropriée que dans la plage de températures assignée du gaz échantillon.

4.4.3 Plage assignée de la pression du gaz échantillon

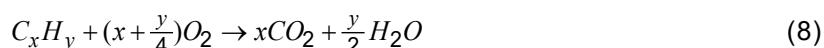
Pour certaines conceptions d'analyseurs du type extractif, la pression du gaz échantillon est importante si le gaz échantillon est évacué dans l'atmosphère. La pression du gaz échantillon doit se situer dans la plage assignée pour assurer le débit de gaz échantillon exigé.

4.4.4 Plage assignée des composants interférents

Si un capteur électrochimique à haute température est utilisé pour mesurer la concentration en oxygène d'un mélange gazeux qui contient de l'humidité et des gaz capables d'être oxydés à la température de fonctionnement du capteur, les valeurs de concentration en oxygène obtenues au moyen d'un capteur électrochimique à haute température sont toujours inférieures à celles obtenues au moyen d'un analyseur dont le fonctionnement est fondé sur la mesure d'un échantillon sec préconditionné (par exemple un analyseur d'oxygène paramagnétique).

Cela est dû à deux causes.

- a) L'oxygène est consommé à la surface du générateur à haute température conformément à la réaction d'oxydation associée au gaz oxydant. Une représentation est donnée dans la Formule (8), pour un hydrocarbure présent dans un mélange contenant de l'oxygène:



où C_xH_y est une molécule d'hydrocarbure comprenant x atomes de carbone et y atomes d'hydrogène. Dans cet exemple, chaque molécule d'hydrocarbure présente entraîne une réduction de la teneur en oxygène à hauteur de $(x + y/4)$ molécules.

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz de fond assez répandu, présent dans le mélange gazeux évacué par les conduits de combustion. Son effet est présenté dans la Formule (9). Dans ce cas, deux molécules de monoxyde de carbone réduisent la teneur en oxygène d'une molécule.



La consommation d'oxygène via ces réactions d'oxydation réduit la mesure finale de la teneur en oxygène. L'impact de cette réduction dépend de l'application visée.

Si la mesure d'un processus de combustion bien maîtrisé renvoie une teneur en oxygène de quelques points de pourcentage, alors la réduction nette de la teneur en oxygène est

typiquement inférieure à 0,01 % et ainsi, l'incertitude qui en résulte est inférieure à 0,5 % de la valeur lue, ce qui constitue une incertitude réduite et qui peut donc être ignorée dans la plupart des applications pratiques. En cas de teneur réduite en oxygène, qui entraîne une combustion incomplète du combustible présent et une teneur accrue en monoxyde de carbone, l'incertitude est bien plus élevée et peut engendrer une valeur lue d'oxygène fortement inférieure à celle attendue. Cependant, comme un système de combustion du commerce dispose typiquement d'un réglage de correction actif, une valeur lue faible de la teneur en oxygène engendre normalement l'ajout d'un complément d'oxygène (de l'air) dans le mélange combustible, afin d'accroître l'efficacité de la combustion et de revenir à un impact normalement acceptable dans l'application visée.

Si l'application suppose de mesurer une faible concentration (en ppm) en impuretés oxygène dans l'azote (ou un autre gaz noble de fond), alors toute sensibilité transverse à des gaz oxydants présents peut s'avérer être très importante. Dans certains cas, les gaz oxydants peuvent potentiellement consommer l'intégralité de l'oxygène présent. Afin de réduire le plus possible l'effet de cette consommation d'oxygène, la mesure peut être optimisée en ajustant la température de fonctionnement, en choisissant le catalyseur d'électrode et en désactivant de manière sélective des chemins d'activation spécifique sur le catalyseur, associés aux réactions d'oxydation. Ce faisant, la sensibilité transverse aux gaz oxydants peut être réduite de manière considérable, ce qui permet l'utilisation de l'électrolyte solide dans ces applications à haute pureté. Il convient de tenir compte de ces avantages, ainsi que des inconvénients potentiels: altération de sensibilité qui s'ensuit si la température de fonctionnement est fortement réduite, et plus grande exposition à un empoisonnement du catalyseur.

- b) Il existe des différences de volume d'échantillon: le générateur électrochimique utilise la base de gaz humide tandis que l'analyseur paramagnétique utilise la base de gaz sec, du fait que toute vapeur d'eau présente dans le gaz source est éliminée avant la mesure.

NOTE 1 On comprend qu'implicitement, la sélectivité de l'oxyde de zirconium, fondée sur la propriété de mobilité des ions d'oxygène, rend impossible les interférences directes. Des interférences indirectes peuvent se produire, comme celles relatives au type a) décrit ci-dessus, ou bien dues à des effets d'écrans ou à des réactions chimiques parasites. De même, des substances à base d'oxygène qui se décomposent thermiquement à la température de fonctionnement du générateur pourraient de toute évidence interférer avec la détermination de l'O₂.

NOTE 2 Certaines substances peuvent empoisonner le générateur électrochimique à haute température de manière permanente, réduisant ainsi la sensibilité du générateur à l'oxygène. L'empoisonnement peut résulter de la formation de produits de décomposition et/ou d'autres substances chimiques présentes sur le revêtement de l'échantillon, ou adhérant de manière permanente aux surfaces catalytiques. Parmi les poisons communément reconnus figurent par exemple les halogènes libres, certains composés sulfurés, les silicones et le plomb.

5 Procédure pour les essais de conformité

5.1 Généralités

Afin qu'un capteur électrochimique à haute température puisse être utilisé pour l'analyse quantitative de l'oxygène dans un échantillon, ce capteur doit être maintenu à température constante ou il convient que l'analyseur mesure la température du capteur et apporte le cas échéant la correction nécessaire à toute variation de température.

Les essais donnés dans l'Article 5 s'appliquent à l'analyseur complet, tel que fourni par le fabricant, et couvrent tous les équipements auxiliaires nécessaires à son fonctionnement correct. Le montage est effectué par le fabricant ou, conformément à ses instructions, avant l'essai.

L'étalonnage de la tête de capteur peut habituellement être effectué selon deux méthodes.

La première méthode utilise une chambre d'étalonnage dans laquelle le capteur est enfermé, puis le gaz étalon y circule. Cette opération constitue l'échantillonnage des gaz étalons, comme s'ils étaient l'échantillon.