

Cahier des Clauses Techniques Particulières (CCTP)

Objet de la consultation

Acquisition d'un système de couplage MS/FTIR pour chambre de réaction Anton Paar et thermobalance.

Objet du marché

Le présent marché porte sur l'acquisition, l'installation et la mise en service d'un système de couplage MS/FTIR, i) adaptable à une chambre de réaction Anton Paar XRK900 au sein d'un diffractomètre de rayons X et, ii) compatible avec une thermobalance Netzsch STA 509 Jupiter. Le système inclut :

- Un spectromètre de masse quadrupolaire et un spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier,
- les lignes de transfert adaptées pour assurer le couplage à chacun des instruments sus-cités,
- Les logiciels d'acquisition et de traitement des données

1. Contexte scientifique

Le système est destiné à l'étude de la réactivité des matériaux sous atmosphères contrôlées, notamment dans le cadre d'expériences réalisées au sein d'une chambre de réaction couplée à la diffraction des rayons X ainsi que lors d'analyses thermogravimétriques couplées. Il devra permettre le suivi des espèces gazeuses émises, consommées ou transformées au cours des traitements thermiques et des réactions solide-gaz.

Les applications visées couvrent notamment les réactions d'oxydation et de réduction, la catalyse hétérogène, les phénomènes de décomposition thermique, les processus d'adsorption et de désorption ainsi que l'étude de matériaux dans le domaine de l'énergie, de matériaux pour l'environnement et de matériaux inorganiques ou hybrides.

Le système devra permettre une analyse qualitative et quantitative des gaz émis avec une résolution temporelle compatible avec le suivi de l'évolution des réactions. Il devra être adapté à l'identification des espèces majoritaires comme des composés présents à l'état de traces et permettre leur corrélation avec les transformations structurales observées par diffraction des rayons X et les variations de masse mesurées par analyse thermogravimétrique.

2. Architecture globale et fonctionnement du système de couplage MS/FTIR

Le système est prévu pour analyser des gaz en sortie de deux équipements différents :

- Une chambre de réaction Anton Paar XRK-900°C implantée au sein d'un diffractomètre de rayons X Empyrean de la marque Malvern Panalytical. La collecte des gaz sera donc effectuée à l'intérieur du diffractomètre tandis que les appareils d'analyse seront situés à l'extérieur de celui-ci.
- Un analyseur thermique STA 509 Jupiter de la marque NETZSCH.

Le système devra comprendre un système de collecte et de transfert de gaz raccordable à chacun des équipements, un spectromètre de masse et un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier.

2.1 Transfert des gaz

Le système de transfert des gaz devra assurer le prélèvement continu des gaz émis à la sortie de la chambre de réaction et leur acheminement vers les dispositifs d'analyse associés.

La conception du système devra garantir un transport des gaz sans condensation ni modification significative de leur composition chimique, notamment pour les espèces condensables ou réactives.

Le système devra permettre la distribution des gaz vers le spectromètre FTIR et le spectromètre de masse quadrupolaire. A ce sujet, l'utilisateur devra pouvoir sélectionner indépendamment l'alimentation de chacun des analyseurs ou réaliser une alimentation simultanée des deux équipements, sans dégradation significative des performances analytiques.

2.2 Analyse des gaz émis

Le système devra permettre l'analyse continue des gaz en temps réel afin d'assurer le suivi des évolutions de composition gazeuse au cours des expériences.

Les performances des instruments MS et FTIR devront être compatibles avec l'étude de phénomènes transitoires et de transformations rapides pouvant intervenir lors de variations de température, de pression ou de composition du milieu réactionnel.

Le système devra également permettre la réalisation d'analyses en continu sur de longues durées, avec une stabilité des mesures compatible avec les études de réactivité solide-gaz, les expériences operando et les essais de vieillissement ou de cyclage réalisés dans des conditions contrôlées.

Le système devra permettre l'identification qualitative des espèces gazeuses présentes ainsi que leur quantification, sous réserve de la mise en œuvre des procédures d'étalonnage appropriées.

Enfin, le système devra offrir des fonctionnalités de suivi dynamique des réactions, permettant de corréler l'évolution temporelle des espèces gazeuses avec les paramètres expérimentaux et les données issues des autres techniques de caractérisation associées, notamment la diffraction des rayons X ou les analyses thermiques.

3. Exigences techniques détaillées

3.1 Système de transfert des gaz

Le système de transfert des gaz devra en premier lieu être compatible avec la chambre de réaction haute température de type XRK-900 (Anton Paar) utilisée sur le diffractomètre. Le soumissionnaire précisera les interfaces mécaniques, les raccordements et les éventuels accessoires nécessaires à l'intégration complète du système.

La conception de la ligne de transfert devra garantir le maintien de l'intégrité des effluents gazeux prélevés à la sortie de la chambre de réaction. La longueur du système de transfert devra être adaptée à la configuration expérimentale et tenir compte de la distance séparant la chambre de réaction de la zone d'implantation des analyseurs. À ce titre, la ligne de transfert devra permettre

le raccordement de la chambre de réaction à l'extérieur du diffractomètre, une longueur utile minimale de 1,80 m étant requise. Le soumissionnaire précisera la longueur maximale admissible de la ligne chauffée ainsi que l'impact éventuel de cette longueur sur le temps de réponse et les performances analytiques du système.

Un système devra assurer indépendamment le transfert de gaz de l'analyseur thermique vers les spectromètres, qui seront installés sur un système mobile positionnable à proximité immédiate de l'analyseur thermique.

Température & régulation

Le système devra prévenir tout phénomène de condensation ou d'adsorption susceptible de modifier la composition des gaz analysés, y compris pour les espèces condensables ou réactives. Pour ce faire, l'ensemble des lignes de transfert devra être chauffé et équipé d'une régulation thermique permettant le maintien des températures de consigne sur toute la chaîne d'acheminement. Une température de fonctionnement continue ≥ 250 °C est nécessaire.

Si le système est constitué de plusieurs zones chauffées indépendamment, celles-ci devront disposer d'une régulation thermique indépendante et d'un affichage afin d'optimiser les conditions de transfert en fonction des gaz analysés et des conditions expérimentales.

Performances

Le soumissionnaire devra fournir une description détaillée du système de transfert des gaz proposé. À ce titre, il précisera notamment le temps de transfert estimé des gaz entre le point de prélèvement et les différents analyseurs ou toute information permettant d'accéder à ce temps de transfert, ainsi que les diamètres internes des lignes et interfaces de transfert susceptibles d'influencer les temps de réponse et les phénomènes de dilution.

Les caractéristiques thermiques du système devront également être détaillées, notamment la température maximale de fonctionnement, les plages de régulation disponibles et les performances de maintien en température sur l'ensemble du parcours des gaz.

Le soumissionnaire précisera la nature des matériaux constituant les lignes de transfert, les raccords, les interfaces et les différents éléments en contact avec les gaz, ainsi que leur compatibilité avec les conditions d'utilisation envisagées.

Les débits de gaz requis pour le bon fonctionnement des équipements analytiques devront être indiqués, en distinguant si nécessaire les besoins propres à chaque analyseur et les conditions de fonctionnement simultané des différents systèmes d'analyse.

Enfin, le soumissionnaire détaillera la nature des gaz et des mélanges gazeux incompatibles avec les équipements proposés, ainsi que les éventuelles restrictions d'utilisation liées à la présence d'espèces corrosives, réactives, Toute limitation susceptible d'affecter les performances analytiques, la durée de vie des équipements ou les conditions de sécurité devra être explicitement mentionnée.

3.2 Spectromètre de masse

Analyseur

Le système devra intégrer un analyseur de masse quadrupolaire spécifiquement adapté à l'analyse en continu des gaz issus de réactions solide-gaz ou de dispositifs d'analyse thermique couplés. L'analyseur devra permettre l'identification et le suivi simultané d'espèces gazeuses présentes sur une large gamme de concentrations, depuis les constituants majoritaires jusqu'aux espèces présentes à l'état de traces.

La conception de l'analyseur devra garantir une stabilité de fonctionnement compatible avec des campagnes expérimentales de longue durée ainsi qu'une vitesse d'acquisition suffisante pour le suivi des phénomènes transitoires et des évolutions rapides de la composition gazeuse. Le soumissionnaire précisera les performances de l'équipement en termes de gamme de masses accessible, de résolution, de sensibilité, de limite de détection, de dynamique de mesure et de vitesse d'acquisition.

Domaine de masse

Le spectromètre de masse devra permettre l'analyse des espèces gazeuses sur une plage de masses couvrant au minimum m/z 1 à 200. Cette gamme devra permettre la détection et le suivi des principaux gaz permanents, produits de réaction et composés volatils susceptibles d'être générés lors d'expériences de réactivité solide-gaz, d'analyses thermiques couplées ou d'études operando.

Une extension de la gamme de mesure jusqu'à au moins m/z 300 sera considérée comme un avantage, afin d'assurer une plus grande polyvalence de l'équipement et de permettre l'identification de composés de masse molaire plus élevée issues de processus de décomposition thermique complexes.

L'étendue de la gamme de masses ne devra pas dégrader les performances analytiques de l'instrument en termes de sensibilité, de résolution ou de vitesse d'acquisition sur l'ensemble du domaine accessible.

Détection

Le spectromètre devra être équipé d'un détecteur à multiplicateur d'électrons (SEM) permettant la détection de faibles concentrations de gaz. Une solution associant un détecteur SEM et une cage de Faraday sera considérée comme un avantage en raison de l'augmentation de la dynamique de mesure et de la fiabilité de la quantification

Le système devra présenter les caractéristiques suivantes:

- Une limite de détection inférieure ou égale à 0,1 ppm,
- une résolution inférieure ou égale à 1,5 u.a.,
- une plage dynamique de la détection $\geq 10^6$,
- une mesure en mode balayage et un suivi d'ions sélectionnés.
- une mesure quantifiable de l'hydrogène (H_2), en précisant si possible sa limite de détection.

Source d'ionisation

Le spectromètre de masse devra être équipé d'une source d'ionisation adaptée à l'analyse en continu des gaz issus de réactions solide-gaz, de procédés thermiques.

La conception de cette source devra permettre une ionisation efficace des espèces gazeuses tout en limitant les phénomènes de contamination, d'effets mémoire et de dérive du signal lors d'analyses prolongées.

L'énergie des électrons devra être réglable sur une plage suffisamment étendue, allant idéalement jusqu'à 150 eV, afin d'optimiser les conditions d'ionisation selon les espèces analysées et de permettre l'ajustement du niveau de fragmentation lorsque cela est nécessaire.

Le courant d'émission électronique devra être réglable jusqu'à 2 mA afin d'adapter la sensibilité de l'instrument à des concentrations variables de gaz et d'assurer la détection aussi bien des espèces majoritaires que des composés présents à l'état de traces.

La source devra être conçue pour garantir une stabilité du signal dans le temps, une maintenance réduite ainsi qu'une durée de vie élevée des éléments émissifs (filament notamment). Toute solution permettant d'améliorer la robustesse de fonctionnement et la disponibilité de l'équipement sera appréciée.

Système de vide

L'analyseur de masse devra être équipé d'un système de vide adapté à son fonctionnement et garantissant le maintien des performances analytiques spécifiées par le constructeur sur l'ensemble de la gamme de masses accessible.

Le système de pompage devra reposer exclusivement sur des technologies de pompage sec, ne nécessitant ni huile ni fluide susceptible de contaminer l'analyseur, les lignes de transfert ou les gaz analysés. La solution proposée devra permettre de limiter les opérations de maintenance, de réduire les risques de pollution du système et d'assurer une exploitation fiable dans le cadre d'analyses en continu.

Le soumissionnaire précisera l'architecture du système de vide, les technologies de pompage mises en œuvre, les performances obtenues en termes de pression de fonctionnement, les temps de mise sous vide, les contraintes de maintenance associées ainsi que les consommations énergétiques correspondantes.

Calibration

Le spectromètre devra être livré avec les outils matériels et logiciels nécessaires à la calibration de l'instrument en masse et en intensité. La procédure de calibration devra être simple à mettre en œuvre et permettre la vérification périodique de la stabilité des performances de l'équipement.

Le logiciel devra autoriser la réalisation et l'enregistrement de courbes d'étalonnage à partir de gaz de référence, ainsi que la conversion des signaux mesurés en concentrations ou pressions partielles. Il devra également proposer des outils de traitement permettant de prendre en compte les phénomènes de fragmentation et les recouvrements éventuels entre espèces gazeuses présentant des rapports masse/charge identiques ou proches.

La fourniture des accessoires nécessaires à la réalisation des opérations de calibration et de vérification des performances sera précisée par le soumissionnaire.

Toute fonctionnalité permettant la quantification des espèces gazeuses à partir d'étalons fournis ou proposés par le soumissionnaire, ainsi que l'export et l'exploitation des facteurs de calibration dans le cadre d'un traitement conjoint des données FTIR, DRX et spectrométrie de masse, sera appréciée et prise en compte dans l'évaluation de l'offre.

Logiciels

Le système devra être fourni avec un logiciel permettant le pilotage complet de l'instrument, l'acquisition des données en temps réel ainsi que leur traitement et leur exploitation.

Le logiciel devra permettre la visualisation en temps réel des signaux acquis ainsi que le suivi simultané de plusieurs rapports masse/charge (m/z) sélectionnés par l'utilisateur. Il devra offrir des fonctionnalités adaptées au suivi des évolutions temporelles des espèces gazeuses et à l'analyse des phénomènes transitoires observés lors des expériences.

Les données acquises devront pouvoir être exportées dans des formats ouverts et largement utilisés, notamment de type CSV et ASCII, afin de faciliter leur traitement ultérieur par des logiciels tiers et leur intégration dans des chaînes d'analyse multi-techniques.

Le logiciel devra également proposer des fonctionnalités de génération automatisée de rapports incluant les paramètres expérimentaux, les données acquises, les représentations graphiques associées ainsi que les résultats des traitements réalisés. Toute fonctionnalité complémentaire facilitant la traçabilité, l'archivage ou le partage des résultats sera considérée comme un avantage.

3.3 Spectromètre FTIR

Domaine spectral

Le spectromètre FTIR devra couvrir au minimum un domaine spectral compris entre 4000 et 400 cm^{-1} afin de permettre l'identification et le suivi des principales espèces gazeuses susceptibles d'être rencontrées lors des expériences de réactivité solide-gaz, d'analyses thermiques couplées. Cette gamme spectrale devra notamment permettre la détection et la quantification d'espèces telles que H_2O , CO_2 , CO , NH_3 , hydrocarbures légers, composés organiques volatils et autres produits de réaction présentant des bandes d'absorption caractéristiques dans le moyen infrarouge.

Résolution

Le spectromètre FTIR devra présenter une résolution spectrale meilleure que 1 cm^{-1} afin de permettre l'identification fiable et la quantification des espèces gazeuses, y compris dans le cas de mélanges présentant des bandes d'absorption proches ou partiellement superposées.

Le soumissionnaire précisera les conditions de mesure associées aux performances annoncées. Toute amélioration de la résolution au-delà de l'exigence minimale sera considérée comme un avantage.

Détecteur

Le spectromètre FTIR devra être équipé d'un détecteur DTGS ou d'une technologie équivalente, privilégiant la stabilité du signal, la robustesse et la reproductibilité des mesures sur de longues durées d'acquisition.

Le détecteur devra être adapté au suivi de réactions solide-gaz couplées à la diffraction des rayons X ou à l'analyse thermique, pour lesquelles les expériences peuvent durer plusieurs heures et ne nécessitent pas la détection de phénomènes transitoires à très haute fréquence. La possibilité d'accumuler plusieurs scans afin d'améliorer le rapport signal/bruit devra être prévue. Le soumissionnaire précisera les performances du détecteur proposé en termes de stabilité temporelle, de rapport signal/bruit et de conditions d'acquisition.

Optique

Le spectromètre devra être conçu de manière à garantir la stabilité de l'alignement optique et des performances spectrales sur de longues périodes d'utilisation, sans nécessiter de réaligement périodique par l'utilisateur.

L'ensemble des composants optiques devra être protégé contre les effets de l'humidité et des conditions ambiantes afin de garantir la fiabilité des mesures et la pérennité de l'équipement dans le cadre d'une utilisation régulière sur de longues périodes.

Le spectromètre devra intégrer une source infrarouge de longue durée de vie adaptée à une utilisation intensive. Il devra garantir une stabilité et une précision de l'échelle spectrale compatibles avec l'identification et le suivi quantitatif des espèces gazeuses sur de longues durées d'acquisition.

Le soumissionnaire précisera les dispositifs mis en œuvre pour assurer la stabilité de l'optique, la durée de vie prévisionnelle des composants critiques ainsi que les opérations de maintenance associées.

Cellule d'analyse des gaz

Le spectromètre FTIR devra être équipé d'une cellule d'analyse des gaz adaptée au suivi en continu des effluents gazeux issus d'expériences de réactivité solide-gaz, d'analyses thermiques couplées ou d'études operando.

La cellule devra être chauffée afin d'éviter tout phénomène de condensation et de garantir le maintien de l'intégrité des espèces gazeuses analysées. La température maximale de fonctionnement de la cellule devra être d'au moins 200 °C. Les solutions permettant un fonctionnement à des températures supérieures, notamment jusqu'à 250 °C ou davantage, seront considérées comme un avantage.

Le système devra assurer une régulation précise et stable de la température de la cellule. Le soumissionnaire précisera la plage de températures accessible, la précision de régulation ainsi que le temps nécessaire à la mise en température.

La cellule devra être compatible avec les principales espèces gazeuses susceptibles d'être rencontrées lors des expérimentations, notamment H₂O, CO₂, CO, NH₃, H₂, O₂, N₂ ainsi que les composés organiques volatils et autres produits de réaction. Le soumissionnaire précisera les matériaux utilisés pour la cellule, les lignes de raccordement et les fenêtres optiques, ainsi que les éventuelles limitations liées à certains gaz ou conditions d'utilisation.

Afin d'évaluer les performances analytiques du système proposé, le soumissionnaire devra préciser les caractéristiques de la cellule d'analyse, notamment :

- la longueur de trajet optique effective,
- le volume interne de la cellule,
- la température maximale de fonctionnement,
- les matériaux constitutifs de la cellule et des fenêtres optiques,

- les débits de gaz recommandés ou admissibles,
- le temps de réponse caractéristique du système,
- le temps nécessaire au renouvellement complet du volume gazeux,
- les performances attendues en termes de sensibilité et de limite de détection pour les principales espèces gazeuses.

Logiciel

Le spectromètre devra être fourni avec un logiciel permettant le pilotage complet de l'instrument, l'acquisition des spectres en temps réel ainsi que leur visualisation pendant les expériences.

Le logiciel devra intégrer les outils nécessaires au traitement des données spectrales, notamment les corrections de ligne de base, les opérations de soustraction spectrale, les traitements quantitatifs et l'exploitation des séries temporelles acquises lors du suivi des réactions. Il devra permettre l'identification et la quantification des espèces gazeuses à partir de bibliothèques spectrales adaptées à l'analyse des gaz ainsi que l'utilisation de modèles de calibration pour le suivi de mélanges gazeux complexes.

Le logiciel devra permettre l'export des données dans des formats ouverts compatibles avec les principaux logiciels de traitement de données. Il pourra proposer des fonctionnalités de génération automatisée de rapports intégrant les paramètres expérimentaux, les spectres acquis, les résultats d'identification et de quantification ainsi que les représentations graphiques associées.

La possibilité d'exporter les résultats sous forme de séries temporelles directement exploitables pour une corrélation avec les données issues d'autres techniques analytiques, notamment la diffraction des rayons X, la spectrométrie de masse ou les analyses thermiques couplées, sera considérée comme un avantage et fera l'objet d'une appréciation particulière lors de l'analyse des offres.

4. Exploitation conjointe des données

Le système est destiné à l'étude des transformations physicochimiques des matériaux par analyse simultanée ou corrélée des évolutions structurales, thermiques et des espèces gazeuses émises ou consommées au cours des expériences. Ce système doit donc permettre à l'utilisateur d'exploiter les données mesurées conjointement sur les analyseurs de gaz, et d'établir facilement un lien temporel avec les autres appareils de mesures connectés au système. A minima, il est requis un horodatage des données sur les spectromètres MS et FTIR.

5. Formation et documentation

Le titulaire fournira l'ensemble de la documentation nécessaire à l'installation, à l'exploitation, à la maintenance et à la mise en sécurité des équipements proposés. Cette documentation sera remise sous format électronique et, le cas échéant, sous format papier.

La documentation devra notamment comprendre :

- les manuels utilisateurs des différents équipements et logiciels,

- les manuels de maintenance et d'entretien,
- les procédures de démarrage, d'arrêt et de remise en service,
- les procédures de sécurité associées à l'utilisation des équipements, des gaz et des accessoires,
- les schémas de raccordement, d'implantation et de câblage nécessaires à l'exploitation du système,
- les fiches techniques des principaux composants installés.

Les documents fournis devront permettre aux utilisateurs d'assurer l'exploitation courante des équipements, la réalisation des opérations de maintenance de premier niveau et la mise en œuvre des procédures de sécurité adaptées aux conditions expérimentales envisagées.

Le titulaire assurera une formation à l'utilisation des équipements et des logiciels associés pour les personnels désignés par le pouvoir adjudicateur. Cette formation comprendra la mise en service des équipements, leur exploitation courante, les procédures de calibration, le traitement et l'export des données, ainsi que les opérations de maintenance de premier niveau.

Une attention particulière sera portée à la formation relative à l'utilisation conjointe du système de transfert des gaz, du spectromètre FTIR, du spectromètre de masse et de leurs éventuels couplages avec les dispositifs cités.

Le titulaire précisera le contenu détaillé des formations proposées, leur durée, le nombre maximal de participants, les supports pédagogiques remis aux utilisateurs ainsi que les modalités d'assistance technique pendant la période de garantie.

6. S.A.V.

Le titulaire devra assurer un service après-vente garantissant le maintien en conditions opérationnelles de l'ensemble des équipements fournis pendant la durée de la garantie et être en mesure de proposer des prestations de maintenance au-delà de cette période.

Le candidat décrira l'organisation de son service après-vente et précisera notamment :

- l'organisation du support technique, les modalités de prise en charge des demandes (téléphone, courriel, portail, télémaintenance, etc.) ainsi que les horaires de disponibilité,
- la localisation et les compétences des équipes techniques susceptibles d'intervenir en France, ainsi que les modalités d'intervention sur site et d'assistance à distance,
- la politique de mise à disposition des mises à jour logicielles et des évolutions des logiciels de pilotage et de traitement des données,
- les modalités de disponibilité des pièces détachées et des consommables, leur durée prévisionnelle de disponibilité ainsi que les délais habituels d'approvisionnement.

Le candidat fournira également :

- une liste des principales pièces détachées et consommables de maintenance et leur fréquence de remplacement recommandée,
- un devis forfaitaire correspondant à une intervention sur site d'une demi-journée destinée au diagnostic d'une panne, hors contrat de maintenance,

- une indication des délais habituellement constatés pour la prise en charge d'une demande d'assistance, une intervention sur site et la remise en fonctionnement de l'installation.

Dans le cas d'un système constitué de plusieurs sous-ensembles, le titulaire précisera les modalités de coordination du service après-vente afin de garantir une prise en charge unique de l'ensemble de l'installation.

Critères de jugement des offres :

Valeur technique : 70 points incluant :

- solution technique envisagée pour le transfert des gaz vers les analyseurs 25 points
- solution permettant la synchronicité des données 5 points
- caractéristiques techniques du système (système de transfert et spectromètres) 25 points
- SAV, formation 15 points

Coût de l'ensemble : 30 points