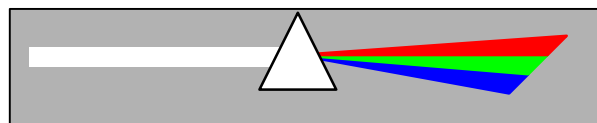
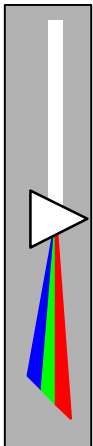




**METHODES
SPECTROMETRIQUES
D'ANALYSE
ET DE CARACTERISATION**

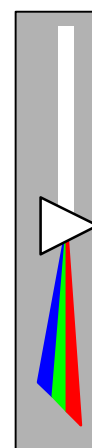


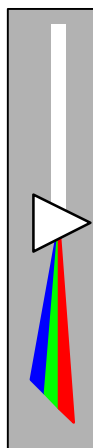


ANALYSE DES GAZ

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	5
2. LES PERFORMANCES DES DIFFÉRENTE MÉTHODES D'ANALYSE DES GAZ	5
3. MÉTHODES "HUMAINES"	10
3.1. MÉTHODES OLFACTIVES	10
3.1.1. Principe	10
3.1.2. Domaine d'application	10
3.1.3. Caractéristiques.....	10
4. MÉTHODES CHIMIQUES	10
4.1. COLORIMÉTRIE.....	10
4.1.1. Principe	10
4.1.2. Description	10
4.1.3. Caractéristique	11
5. MÉTHODES ELECTROCHIMIQUES	11
5.1. PILE	11
5.1.1. Principe	11
5.1.2. Caractéristiques.....	13
5.1.3. Principaux constructeurs.....	13
5.2. CONDUCTIMÉTRIE ÉLECTRIQUE	14
5.2.1. Principe	14
5.2.2. Echantillonnage.....	14
5.2.3. Description de l'appareillage.....	14
5.2.4. Caractéristiques.....	14
5.3. COULOMÉTRIE EN CONTINUE	15
5.3.1. Principe de la mesure.....	15
6. MÉTHODES ELECTRONIQUES	16
6.1. OXYDES SEMI-CONDUCTEURS	16
6.1.1. Principe	16
6.1.2. Caractéristiques.....	16
6.1.3. Principaux constructeurs.....	16
6.2. MESURE DES COMPOSÉS ORGANIQUES PAR IONISATION DE FLAMME FID.....	16
6.2.1. Principe	16
6.2.2. Description	17
6.2.3. Caractéristiques.....	17
6.3. MESURE DES COMPOSÉS ORGANIQUES PAR PHOTOIONISATION.....	17
7. MÉTHODES SPECTROMÉTRIQUES	17
7.1. PROCÉDÉS D'ANALYSE CONTINUE BASÉS SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES	17
7.1.1. Absorption du rayonnement IR.....	17
7.1.2. Absorption dans le visible et l'ultraviolet.....	19
7.1.3. Analyseurs à corrélation par filtres gazeux (IR ou UV).....	19
7.1.4. Analyseurs par interférométrie IR ou UV.....	19
7.1.5. Analyseurs par fluorescence UV.....	20
7.2. CHIMILUMINESCENCE	21
7.2.1. Principe	21
7.2.2. Description	21
7.2.3. Caractéristiques.....	21
8. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	22





8.1. PRINCIPE	22
8.2. APPAREILLAGE	23
8.3. DOMAINES D'UTILISATION	23
9. MÉTHODES THERMIQUES.....	24
9.1. CATHAROMÉTRIE.....	24
9.1.1. Principe	24
9.1.2. Description	24
9.1.3. Caractéristiques.....	25
9.2. COMBUSTION CATALYTIQUE.....	25
9.2.1. Principe	25
9.2.2. Description	25
9.2.3. Caractéristiques.....	25
9.3. PRINCIPAUX CONSTRUCTEURS	25
10. AUTRES MÉTHODES.....	25
10.1. ANALYSE PAR APPLICATIONS DES CHAMPS MAGNÉTIQUES.....	25
10.1.1. spectromètre de masse.....	25
10.1.2. Le paramagnétisme	27
11. APPLICATION AUX GAZ D'ÉCHAPPEMENT	29
11.1. LES GAZ ÉMIS PAR LES VÉHICULES À MOTEURS	29
11.2. LES CONSÉQUENCES SUR L'ATMOSPHÈRE ET LES INDIVIDUS DU REJET DE CES GAZ	30
11.3. RÉGLEMENTATION SUR LES ÉMISSIONS DE GAZ POLLUANTS DES VOITURES PARTICULIÈRES :	31
11.4. ANALYSE DESO ₂	31
11.4.1. Principe	31
11.4.2. Realisation	32
11.5. ANALYSE DES NO _x	33
11.5.1. Principe	33
11.5.2. Realisation.....	33
11.6. ANALYSE D'OZONE PAR ABSORPTION UV.....	34
11.6.1. Principe	34
11.6.2. Realisation.....	34
11.7. ANALYSE DES HYDROCARBURES	35
11.7.1. Principe	35
11.7.2. Mise en œuvre.....	35
11.8. MESURE DES POUSSIÈRES ET D UCO	36
11.8.1. Mesure des poussières.....	36
11.8.2. Principe	36
11.8.3. Réalisation.....	37
11.9. MESURE DE L'OXYDE DE CARBONE PAR ABSORPTION INFRAROUGE	37
11.9.1. Principe	38
11.10. LES CAPTEURS EMBARQUÉS	39
11.10.1. Les différents capteurs intéressants	39
11.10.2. NO, NO ₂	39
11.10.3. Hydrocarbures imbrûlés et CO.....	40
11.10.4. SO ₂ et CO ₂	41
11.10.5. Conclusion	43
12. CONCLUSION.....	43

1. Introduction

L'opinion publique se préoccupe de plus en plus des problèmes environnementaux. Aussi les pouvoirs publics ont rédigé des textes allant dans le sens de la diminution des émissions gazeuses. Ainsi pour pouvoir détecter mais aussi optimiser les méthodes de traitement il est nécessaire de posséder des analyseurs de gaz. Certaines méthodes d'analyse ont déjà été développées depuis plusieurs dizaines d'années mais malgré leur bonnes performances elles s'avèrent lourdes à mettre en oeuvre. Actuellement l'industrie et la recherche s'orientent vers des méthodes plus légères et moins coûteuses pour satisfaire la forte demande émanant du secteur automobile entre autre. Aussi apparaissent sur le marché des microcapteurs, moins performants que les anciennes méthodes mais plus pratiques. Les recherches dans ces nouvelles méthodes s'avèrent prometteuses mais leur industrialisation n'est pas encore très développée.

Nous proposons ici un aperçu des différentes méthodes d'analyse des gaz et surtout leur principales caractéristiques (gaz détecté, domaine de détection, coût ...). Il faut noter que ces méthodes peuvent être complémentaires, une amélioration des performances du détecteur peut être obtenu par des associations de ces différentes méthodes.

2. Les performances des différentes méthodes d'analyse des gaz

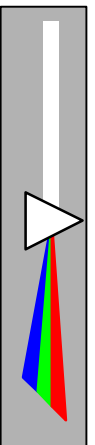
Pour pouvoir évaluer le niveau de performance d'une méthode d'analyse de gaz, on s'intéresse à toute une série de critères auxquels on accordera une plus ou moins grande attention selon l'utilisation envisagée.

La limite de détection: elle est définie par la plus petite variation de concentration décelable lors du fonctionnement de l'appareil. Une méthode très sensible permettra de déceler des traces infimes d'un gaz.

La sélectivité: la sélectivité d'une méthode ou d'un capteur représente sa faculté à détecter (et quantifier dans certains cas) la présence d'un gaz donné et de lui seul. Certaines analyses mettent en jeu des principes physiques assurant des conditions de sélectivité optimale (mesure de concentration de CO avec un analyseur infrarouge à corrélation); dans d'autres cas, seule une sélectivité partielle peut être atteinte, on peut alors détecter un gaz de façon préférentielle par rapport à un autre mais ce dernier présentera toujours une réponse plus ou moins importante (cas des méthodes physico-chimiques utilisées dans la majorité des micro-capteurs).

La stabilité: La stabilité dans le temps conditionne tout le traitement de l'information : elle permet de ne pas à avoir à réétalonner avant chaque mesure. Dans le cas de certains capteurs de type « chimique » le signal dérive dans le temps, c'est un exemple d'instabilité.

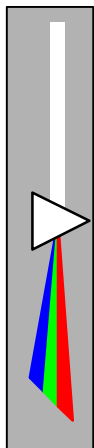
La répétabilité: elle se caractérise par les écarts entre les résultats successifs obtenus sur le même gaz analysé dans des conditions identiques (même opérateur et même appareil).



La reproductibilité: elle est liée aux écarts entre les résultats obtenus sur le même gaz dans des laboratoires différents.

Certaines méthodes d'analyse des gaz sont très performantes et seront utilisées lorsque l'on recherche de grandes performances, par exemple une grande sensibilité et/ou une sélectivité absolue; citons par exemple les techniques de chromatographie gazeuse, de spectroscopie de masse ou encore d'analyse par absorption infrarouge. Par opposition à ce type de méthodes, nécessitant un appareillage important et onéreux, un nombre de plus en plus important de capteurs et de micro-capteurs sont maintenant utilisés, dans la conception de systèmes de détection notamment. Leurs performances sont souvent moindres mais suffisent pour de nombreuses applications, le déclenchement d'une alarme en contrôle de pollution, ou la détection de gaz explosifs par exemple; en outre, leur taille et leur coût n'ont plus rien de comparable avec les moyens cités plus haut.

	SO2	NO	HCL	CO	CO2	O2	Hydrocarbures
Absorption IR	oui	oui	oui	X20-361	oui		oui
Absorption UV	oui	oui					
Corrélation par filtre gazeux	oui	oui	oui	oui	oui		oui
Interférométrie IR ou UV	oui	oui	oui	oui			
Fluorescence UV	X43-019						
Chimiluminescence		X43-018					
Ionisation de flamme							X43-301
Electrochimie	oui	oui	oui	oui		oui	
Paramagnétisme						X20-377	
Conductivité thermique					oui		



	gaz	domaine de concentrations	temps de réponse	signal	avantages	inconvénients	Coût		qualification
							achat	service	
olfactométrie	odorants	variable / gaz	quelques H	discontinu	.simple	.personnel nombreux	xx	xx	x
colorimétrie	voir chapitre associé	10^{-6} v/v	ordre:la min	continu	.temps de réponse court .bonne répétabilité	.faible précision .sélectivité variable	x (50F)	x	x
piles	oxydants/ réducteurs	100 ppm	20 à 100 s	séquentiel/ continu	.bonne sélectivité	.interférences possibles .faible répétabilité .vieillessement	x (175F)	x	x
coulométrie	SO ₂ ,H ₂ S,N O ₂ NO,CO,CO ₂ O ₃	10^{-9} à 10^{-5} v/v	qqes min	continu	.méthode "absolue"	.précision moyenne	xxx	xx	x
conductimétrie									
continue:	anhydrides	10^{-8} à 10^{-3} v/v	de 1 à 5 min	continu		.non sélectives	x	x	x
discontinue:	acides/bases	10^{-4} à 1 v/v	de 1 à 5 min	discontinu		.sensibles à la température			
semi-conducteurs	oxydants/ réducteurs	10^{-6} à 10^{-2} v/v	10s		.prix très faible .robuste, grande durée de vie, petite taille	.faible sélectivité .sensible à l'humidité .vieillessement	x (50 à 250F)	x	x
paramagnétisme	parama- magnétiques O ₂ principalement	5.10^{-3} à 1 v/v	10 s à 1min	séquentiel	.bonne linéarité de réponse	.certains appareils sont sensibles aux gaz diamagnétiques et/ou à la conductibilité thermique des gaz			

						.filtration préalable			
ionisation de flamme	composés organiques	pico grammes par seconde en carbone		continu	.grande dynamique (de l'ordre de 10^8)	.sélectivité nulle entre les différents composés .résultat qualitatif	xx	xx	xx
photoionisation	tout gaz de pot. d'ionisation > 11 eV			.continu	.même technique que l'ionisation de flamme mais avec des UV	.peu sélectif .sensible à l'humidité du gaz	xx	xx	xx
spectrométrie de masse	tous sauf: gaz réactifs et instables	$>10^{-9}$ v/v	qqes min	continu	.sélective .qualitative et quantitative	.méthode lourde (sauf quadripôles)	xxxxx	xxxxx	xxxx
chimi-luminescence	NO, NO _x	10^{-9} à 10^{-5} v/v		continu	.très spécifique	.maintenance .étalonnage délicat			xx
absorption infra-rouge (IR)	CO, CO ₂ , SO ₂ NO, H ₂ O, HC ₁ hydrocarbures		qqes min	continu	.non dispersif .plusieurs technologies (TF, lasers, UTF)	.pas totalement spécifique (pb avec la vapeur d'eau)	xxx	xx	xx
absorption ultra-violet (UV)	CO, CO ₂ , SO ₂ NO, NH ₃ , HC ₁ hydrocarbures		qqes min	continu	voisine de l'absorption IR mais meilleure spécificité	.interférences en l'absence de traitement	xxx	xx	xx
fluorescence	SO ₂	$>10^{-8}$ v/v	1 min	continu	.peu d'interférences (CO ₂ air / N ₂)		xxx	x	x
interférométrie	SO ₂ , NO, HC			séquentiel	.presque totalement	.utilisation délicate			xxxx

IR ou UV	l				spécifique				
chromatographie	tous (suivant détecteur)	10^{-3} à 10^{-2} v/v	5 à 40 min	discontinu	.très spécifique	.contraintes étalonnage .temps d'analyse	xxx	xxxx	xxx
catharométrie	propriétés ◇de l'air	10^{-2} v/v		continu		.non sélectif	x	x	x
combustion catalytique	combustible s	0 à 100% l.i.e *	10 s	séquentiel/ continu	.robuste	.non sélectif	x (75 à 400F)	x	x

3. Méthodes "humaines"

3.1. Méthodes olfactives

3.1.1. Principe

Le mélange de gaz odorant est présenté, après avoir été dilué par un gaz inodore approprié, à un groupe de sujets sélectionnés qui indiquent individuellement s'ils perçoivent ou non l'odeur du mélange.

Le taux de dilution pour lequel le groupe donne 50% de réponses positives est alors recherché. En effet celui-ci permet de calculer la concentration du gaz étudié.

3.1.2. Domaine d'application

- contrôle in situ des rejets gazeux émis par les industries
- contrôle des dispositifs d'épuration des odeurs
- contrôle en laboratoire d'échantillons de gaz odorants

3.1.3. Caractéristiques

Cette méthode s'applique uniquement aux gaz odorants.

Le domaine de concentration n'est pas limité pour les fortes concentrations et peut aller jusqu'à quelques 10^{-3} ppm. Ce seuil de détection varie beaucoup suivant les gaz. Il est à noter que ces gaz sont toxiques à partir d'un certain seuil, il faut donc être prudent pour cette méthode.

4. Méthodes Chimiques

4.1. Colorimétrie

4.1.1. Principe

Ce sont des méthodes utilisées dans les premiers détecteurs de gaz.

Dans un tube détecteur, on fait circuler le gaz à analyser au contact d'un ou plusieurs réactifs et on déduit la composition du gaz en fonction de la couleur qui s'est développée (en général sur une même longueur d'onde).

4.1.2. Description

Un tube détecteur contient une quantité bien précise d'un ou plusieurs réactifs absorbés sur un support inerte tel que le gel de silice à grains fins ou l'alumine activée... Ce tube en verre est scellé aux deux extrémités.

Pour l'utiliser, on casse les deux extrémités, on introduit le tube dans une pompe et l'on fait circuler à travers le tube la quantité requise de gaz. Le réactif chimique réagit immédiatement avec le gaz et une couleur se développe à partir de l'entrée du tube.

La concentration de gaz se lit à l'interface entre la zone colorée et la zone non colorée. A l'entrée du tube, on trouve en général un desséchant et un filtre à poussière.

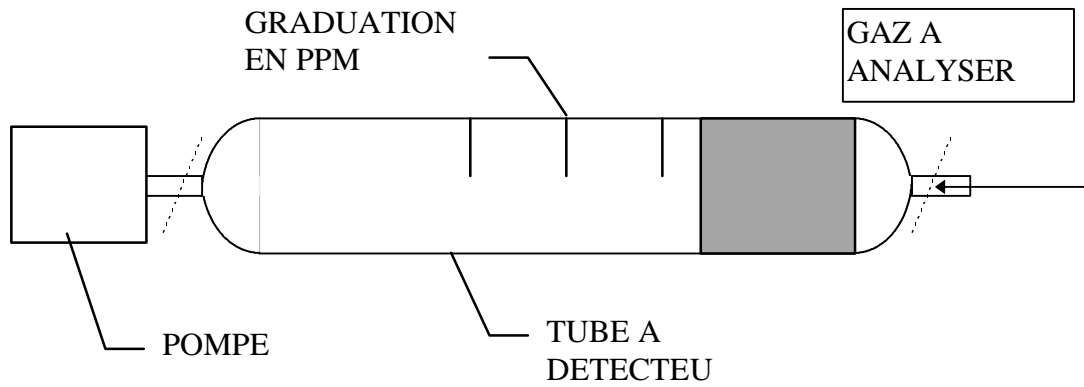


Figure 1: tubes absorbeurs colorés

4.1.3. Caractéristique

La quantité de réactif est très faible et représente moins de 1% du poids du support. Il faut donc que le support inerte soit extrêmement pur, pour ne pas contenir de produits réagissant avec ce réactif.

Cette méthode a une précision de l'ordre de 30% de la teneur mesurée.

Les constructeurs principaux, Dräger (Allemagne) et Gastech (Japon), ont mis sur la marché plus de 200 tubes permettant de mesurer des concentrations autour des limites toxiques, ou de rechercher des fuites.

Les tubes ont une durée de vie limitée, deux ans si le stockage est correct.

Le prix d'un tube est de l'ordre de 40F (1992) si bien que l'utilisation est assez répandue. Ils permettent en particulier des mesures semi-quantitatives, avec des temps de réponse très courts, évitant les analyses coûteuses en délais.

Cette méthode permet ainsi de vérifier les mesures données par une autre méthodes.

5. Méthodes Electrochimiques

5.1. Pile

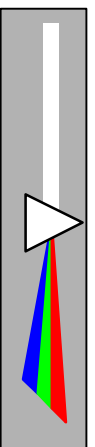
5.1.1. Principe

Les réactions d'oxydoréduction sont utilisées ici afin de réaliser des piles. Deux types de capteurs se présentent alors:

- les capteurs ampérométriques qui sont basés sur la mesure du courant entre une anode et une cathode.
- les capteurs potentiométrique pour lesquels on mesure directement le potentiel existant entre deux électrodes, potentiel défini par la loi de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log (Ox/Red)}$$

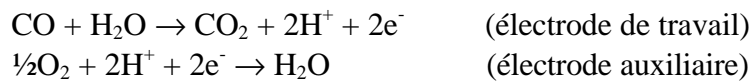
- E: force électromotrice en V
- E₀: potentiel de référence en V



- R: constante des gaz parfaits $J.mol^{-1}.K^{-1}$
- T: température en K
- n: nombre d'électrons échangés
- F: Faraday $C.mol^{-1}$
- Ox: activité de l'oxydant
- Red: activité du réducteur

Description: Exemples

1. Pour la détection du monoxyde de carbone on utilise une membrane semi-perméable en Téflon. Le gaz réagit au contact de l'électrode couverte de catalyseur. L'électrode auxiliaire réduit l'oxygène de l'air. Les réactions sont les suivantes :



En reliant les deux électrode à un galvanomètre on observe le passage d'un courant qui est proportionnel à la concentration en CO, l'oxygène étant en excès.

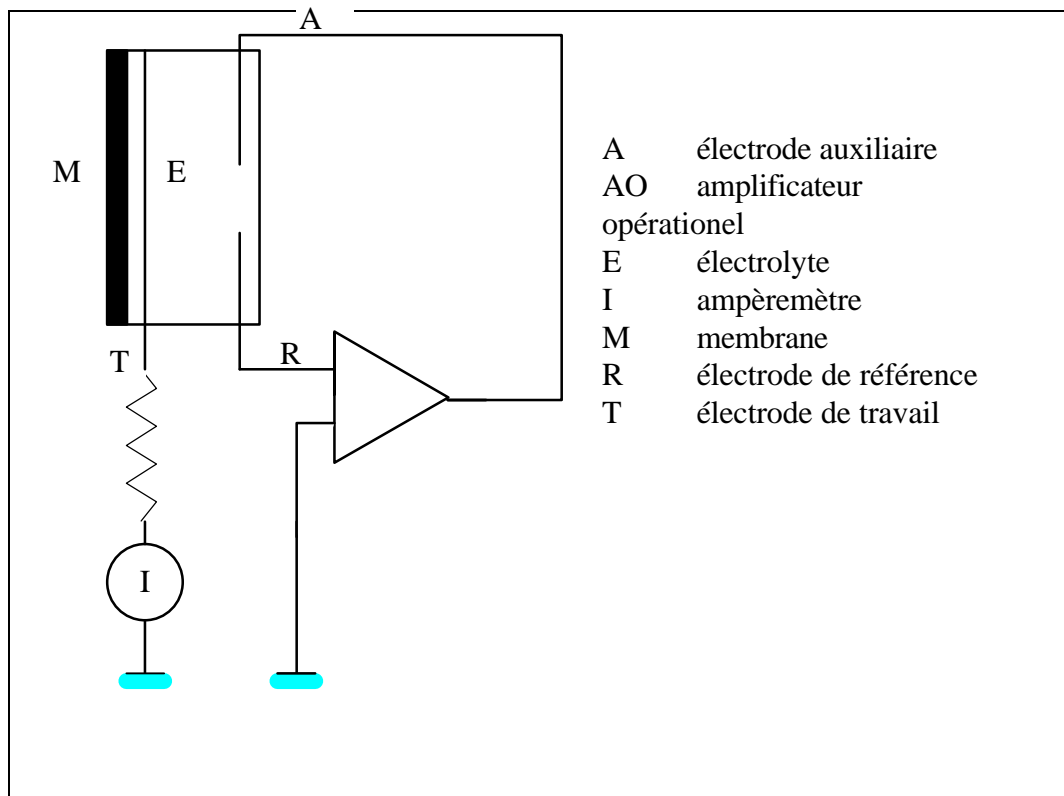


Figure 2: pile électrochimique

2. La méthode par absorption et potentiométrie appliquée en continu au dosage de CO_2 dans l'atmosphère.

La cellule contenant l'électrolyte dans lequel plongent l'électrode de pH et l'électrode de référence, est isolée de l'atmosphère par une membrane perméable à CO_2 . Le pH de l'électrolyte varie en fonction du CO_2 présent dans l'atmosphère, et le potentiel

d'électrode est proportionnel au logarithme de la pression partielle de ce gaz dans l'air à analyser.

On peut ainsi déterminer des pressions partielles de CO₂ comprises entre 0.1 et 0.3 mm de mercure, avec une précision de 4% de l'étendue de l'échelle entre 16 et 27°C, et un temps de réponse de l'ordre de 1 mn.

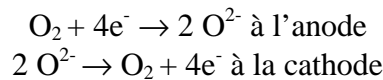
On peut considérer comme une extension particulière de cette méthode un nouveau mode de dosage de l'oxygène, basé également sur la loi de Nernst, donnant la f.é.m :

$$f.é.m=(R.T/4F).\log (p_1/p_0)$$

les deux électrodes sont maintenues dans des gaz où les pressions partielles de l'oxygène sont respectivement p₀ et p₁.

L'oxytrode fonctionne sur ce principe. Elle utilise une pile comportant deux électrodes A en platine rhodié à 6% et dont l'électrolyte solide B est constitué par de la zircone stabilisée par de la chaux qui sépare d'une manière étanche le milieu gazeux à analyser d'un milieu où circule un gaz ou la pression partielle en oxygène est connue : air par exemple.

A température élevée, la zircone présente une conductivité ionique due à la mobilité de l'oxygène dans le réseau cristallin de sorte que, du fait de l'absorption apparente de l'oxygène à l'anode et de la circulation qui en résulte dans la pile :



Cette pile est le siège d'une f.é.m.

Pratiquement, en opérant à 850°C, avec de l'air comme gaz de référence la f.é.m varie linéairement d'environ 300 à 0 mV pour des teneurs en oxygène passant de 1 V.p.m à 20.9%.

L'oxytrode, munie d'un thermocouple C et d'une gaine de protection D, se présente sous la forme d'une sonde et peut s'introduire dans un four; elle permet de déterminer des teneurs variant entre 0.1 et 10% d'oxygène dans des gaz humides, contenant du CO₂ mais exempts de gaz combustibles, dont la température est comprise entre 700 et 1500 ou 1600°C et au voisinage de la pression atmosphérique.

5.1.2. Caractéristiques

Le domaine de concentrations mesurables dépend beaucoup de la nature du gaz (de l'ordre du ppm).

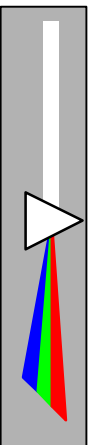
C'est un capteur qui possède une bonne sélectivité vis à vis des gaz. De plus il ne coûte pas cher (250 à 2 400 F) et la mesure est quasi instantanée (20 à 100s). Mais sa durée de vie courte (6 mois à 1 an) ainsi que sa température de fonctionnement qui ne doit pas dépasser 50°C compense ses avantages. De plus, il peut subir des interférences dues à la présence de H₂, H₂S ... et la mesure dépend de l'histoire du capteur.

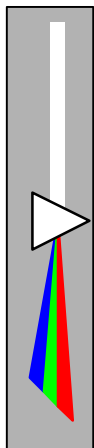
5.1.3. Principaux constructeurs

City Technology (UK)

Draeger (D)

Bayer Diagnostic (D)





5.2. Conductimétrie électrique

5.2.1. Principe

Le gaz contenant le composant à doser est mis en contact avec une solution (généralement aqueuse) d'un réactif approprié. On mesure la variation de conductivité ionique de la solution ainsi obtenue.

Cette variation est une fonction croissante de la concentration de l'espèce à doser dans le mélange gazeux analysé. Si la concentration des espèces ioniques formée est suffisamment faible, cette variation est sensiblement linéaire.

Le réactif de départ peut être :

- l'eau distillée
- une solution diluée d'électrolyte
- une solution qui réagit chimiquement avec l'espèce à doser pour donner un composé ionisé.
- éventuellement un solvant organique.

5.2.2. Echantillonnage

Il existe divers types d'échantillonnage :

- a) Echantillonnage en flux continu de gaz dans un flux continu de l'électrolyte
- b) Echantillonnage en flux continu de gaz dans un flux discontinu de l'électrolyte
- c) Echantillonnage discontinu de gaz dans un flux continu de l'électrolyte

Dans le cas d'un flux continu de gaz et d'électrolyte, la mesure peut être différentielle ou non.

L'étalonnage de la cellule, dans le cas de l'échantillonnage continu, peut être réalisé par solutions titrées de H_2SO_4 ; il faut alors contrôler par ailleurs l'efficacité du système d'absorption.

L'étalonnage, dans le cas de l'échantillonnage discontinu, sera réalisé au moyen de mélanges de gaz pour étalonnage

5.2.3. Description de l'appareillage

L'appareillage comporte au minimum:

1. Un dispositif assurant la circulation du réactif liquide et la circulation du gaz
2. Une cellule de contact liquide gaz
3. Un tube de décantation
4. Un ou plus généralement 2 capteurs de mesure
5. Un dispositif d'alimentation et de détection associé aux capteurs

5.2.4. Caractéristiques

1. Gaz dosés

On pourra doser par cette méthode tous les gaz susceptibles de donner, par solvation directe ou après transformation chimique, un composé ionisable qui fait varier la conductivité électrique du réactif choisi.

Les gaz les plus fréquemment dosés sont :

- les gaz donnant des solutions acides
- les anhydrides d'acide
- les gaz donnant de solutions basiques

2. Domaine de concentration

Echantillonnage à flux continu de gaz : il s'étend, suivant les gaz de quelques 10^{-8} à quelques 0.1% en volume.

Echantillonnage discontinu de gaz : il s'étend de quelques 0.0.1% à 100% en volume.

3. Sélectivité

Cette méthode est non sélective par essence.

Elle se prête particulièrement bien à l'analyse d'un mélange binaire dans lequel seul l'un des composants peut être ionisé en solution.

Des pièges sélectifs peuvent être utilisés pour éliminer du mélange gazeux les composants qui risquent d'interférer sur la mesure

4. Temps de réponse à 90%

Il dépend de l'appareillage et peut varier avec la teneur. Il est généralement compris entre 1 mn et 5 mn.

5. Influence des conditions d'environnement

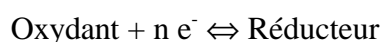
D'une façon générale, la conductivité électrique d'un électrolyte est très sensible aux écarts de température. Il est donc particulièrement nécessaire que la température de l'appareillage varie d'une valeur inférieure à plus ou moins 0.5°C surtout si la méthode n'est pas différentielle.

Il est influencé à la fois par la température et la pression. Il est donc indispensable de maintenir ces paramètres aussi constants que possible. Il est toutefois possible de faire une correction si les conditions correspondant à la mesure ont légèrement varié par rapport aux conditions d'étalonnage.

5.3. Coulométrie en continue

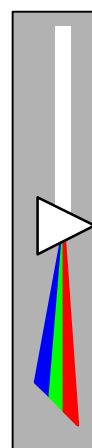
5.3.1. Principe de la mesure

On appelle coulométrie une méthode de dosage pour laquelle la teneur d'un corps à titrer A est déterminée au moyen de la mesure d'une quantité d'électricité qui élimine complètement A au cours d'une réaction électrochimique du type:



Principe de la coulométrie en continu

La coulométrie est une technique qui s'adapte à une automatisation des mesures, en permettant un dosage en continu. De ce fait, on évite tous les problèmes liés au prélèvement reproductible d'échantillons gazeux.



Cependant, c'est une technique qui ne peut être étendue à un constituant gazeux que si celui-ci forme en solution aqueuse un ion susceptible d'être dosé par coulométrie.

Le débit de barbotage de la veine gazeuse à analyser dans la cellule doit être maintenu constant.

L'opération s'effectue par absorption complète dans un électrolyte du constituant gazeux à doser et analyse proprement dite de cette solution.

Quel que soit le type de coulométrie, le principe de la mesure en continu est identique: au fur et à mesure de l'absorption du constituant gazeux, l'appareil de mesure délivre le courant d'électrolyse nécessaire et suffisant pour maintenir constamment nulle la concentration du corps à doser en solution.

6. Méthodes Electroniques

6.1. Oxydes semi-conducteurs

6.1.1. Principe

Cette méthode est basée sur le pouvoir oxydo-réducteur des gaz. Le matériau support de la réaction d'oxydoréduction est un oxyde métallique semi-conducteur (SnO_2 , ZnO ...) de type p ou n dont la conduction est due à des lacunes d'oxygène. Les réactions d'oxydoréduction, ou simplement d'adsorption à la surface, vont changer la résistivité du matériau.

Ce dernier est chauffé et on mesure la variation de sa résistance qui varie selon la concentration des gaz.

6.1.2. Caractéristiques

Cette méthode permet de détecter de quelques % v/v de gaz au ppm et même au dessous si le détecteur est amélioré dans un temps très bref (10s). Ses principaux inconvénients sont sa faible sélectivité, sa sensibilité à l'humidité et sa consommation électrique pour le chauffage de l'élément sensible. Par contre sa robustesse, sa grande durée de vie et son prix (10 à 50 \$ US) la rend intéressante.

6.1.3. Principaux constructeurs

Figaro (Japon)

Coreci (France)

General Monitor (US)

Nemoto (Japon)

6.2. Mesure des composés organiques par ionisation de flamme FID

6.2.1. Principe

La quasi totalité des composés organiques, lorsqu'ils brûlent dans une flamme air-hydrogène, émettent des ions en nombre quasi proportionnel au nombre d'atomes de carbone brûlés.

On collecte ces ions dans un détecteur à ionisation de flamme. La quantité d'électricité correspondante est alors mesurée au moyen d'un électromètre.

6.2.2. Description

Le détecteur n'est pas spécifique et répond à la quasi totalité des composés organiques présentant des liaisons carbone-hydrogène...on parle d'**analyseur d'hydrocarbures totaux**.

Le calibrage des appareils est effectué au moyen de mélanges étalons air-méthane sous pression.

6.2.3. Caractéristiques

Le coefficient de réponse des produits organiques diffère selon les groupements fonctionnels des molécules. Il y a également d'autres facteurs qui doivent être pris en compte comme la géométrie ou la température de la flamme. Dans le cas de mélange, le résultat obtenu ne peut être que qualitatif.

De plus, il est possible d'analyser n'importe quel hydrocarbure avec des appareils étalonnés au moyen d'un mélange air-méthane, mais le résultat est exprimé en ppm équivalent méthane.

La réponse des appareils dépend aussi de la teneur en oxygène du gaz à analyser. Il faut donc calibrer l'appareil avec un mélange dont la teneur en oxygène est du même ordre que celle du gaz à analyser.

6.3. Mesure des composés organiques par photoionisation

C'est le même principe que l'ionisation de flamme FID, mis à part qu'ici l'ionisation se fait par un rayonnement UV avec des photons d'énergie voisine de 10 eV..

Cette méthode n'est applicable qu'aux molécules ayant un potentiel d'ionisation inférieur à 11 eV.

7. Méthodes Spectrométriques

7.1. Procédés d'analyse continue basés sur les propriétés optiques

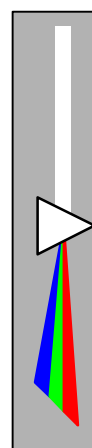
L'analyse continue des gaz utilise l'absorption dans le visible, dans l'UV et dans l'IR, en se basant sur la loi de Beer-Lambert qui exprime la relation entre l'intensité I du rayonnement traversant une cuve de longueur l contenant une substance absorbante de concentration c et la concentration optique $cl=u$ de cette substance:

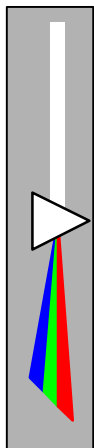
$$I = I_0 \exp(-ku)$$

où k est le coefficient d'absorption et I_0 l'intensité avant le passage dans la cuve.

7.1.1. Absorption du rayonnement IR.

Certaines molécules hétéroatomiques (CO, CO₂, SO₂, NO, O₃, HCL, NH₃ et les hydrocarbures,...) absorbent le rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes bien précises, en raison de la mise en rotation de la molécule autour de certains de ses axes interatomiques, ou de vibrations intramoléculaires. On travaille en général dans l'IR moyen où l'on modifie les états de rotation (vibrations des molécules).





7.1.1.1.Principe.

Le faisceau IR traverse deux cuves en parallèle, dont l'une est remplie par le mélange à analyser et l'autre remplie par un gaz de référence.

Les deux faisceaux inégalement absorbés sont reçus dans un récepteur à deux compartiments, qui sont remplis du composé à doser et absorbent donc l'énergie IR résiduelle. Ceci se traduit par un échauffement différent du gaz de chaque compartiment, donc par une pression différentielle, qui est prise en compte par un amplificateur, et traduite en concentration.

7.1.1.2.Description

Cette méthode est couramment utilisée pour doser CO, CO₂, SO₂, NO et certains hydrocarbures et permet également de mesurer HCl.

En fonction de l'intensité du pouvoir absorbant et de la composition du polluant à mesurer, les longueurs de cuve varient de quelques millimètres à 300mm, avec si nécessaire, possibilité de trajets optiques de plusieurs mètres au moyen de cuves à réflexions multiples.

Cette méthode n'est pas totalement spécifique, puisque les composés qui absorbent à la même longueur d'onde (ou au voisinage) que le composé à mesurer vont interférer :c'est le cas en particulier de la vapeur d'eau, dont le spectre d'absorption est très large dans l'IR, et des particules.

Différentes astuces permettent de pallier ces inconvénients, en améliorant la spécificité, soit en interposant sur les faisceaux IR des filtres optiques interférentiels qui vont absorber totalement les longueurs d'onde pour lesquelles une interférence est redoutée, soit par correction électronique de l'interférence.

Signalons que les réalisations actuelles tendent à évoluer vers l'amélioration de la spécificité, la stabilité de réponse et vers la diminution des coûts.

7.1.1.3..Caractéristiques habituelles et influences perturbatrices

7.1.1.3.1..Gaz analysés

Tous les gaz polyatomiques peuvent être analysés à l'exception des gaz diatomiques symétriques.

7.1.1.3.2..Domaine de concentration mesurable

La concentration maximale est de 100% pour tous les gaz, le seuil de détection s'exprime en partie par million en volume et elle varie selon les gaz :

CO	1
CO ₂	0,5
H ₂ O	10
SO ₂	10
CH ₄	2
C ₂ H ₂	5

7.1.1.3.3.Sélectivité

Elle est très variable du fait que les bandes d'absorption se chevauchent très souvent, il se produit alors des interférences.

Conformément à ce que nous avons vu précédemment, on utilise différents moyens pour augmenter la sélectivité des analyseurs à savoir le filtre optique et le sélecteur.

7.1.1.3.4..Précision

Cette méthode d'analyse des gaz n'est habituellement pas utilisée comme méthode absolue, mais comme méthode comparative. Pour cette raison la notion de précision est très difficilement accessible.

7.1.2. Absorption dans le visible et l'ultraviolet.

Sur la plan du principe et sur la plan de sa réalisation, cette méthode est très voisine de l'absorption IR : sous l'action d'un faisceau UV certaines molécules subissent des vibrations et/ou des transitions électroniques qui conduisent à des spectres d'absorption UV.

Les applications sont très voisines de l'absorption IR, à ceci près que la vapeur d'eau n'interfère pas dans l'UV, ce qui permet une meilleure spécificité pour la mesure de SO₂ et NO.

7.1.3. Analyseurs à corrélation par filtres gazeux (IR ou UV).

Cette méthode se différencie des méthodes classiques d'absorption IR ou UV par l'utilisation d'une seule chambre de mesure au lieu de deux (référence et échantillon).

Le faisceau émis par la source IR ou UV est haché séquentiellement par un disque tournant (de corrélation) composé :

- d'un secteur opaque au rayonnement,
- d'un secteur avec une cuve remplie du composé à analyser, à forte concentration,
- d'un secteur avec une cuve remplie d'azote.

En fonction de la position du disque, le détecteur situé après la cuve de mesure voit successivement :

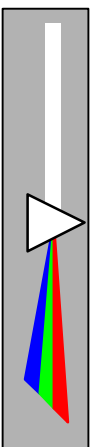
- un signal zéro;
- un signal correspondant au faisceau émis par la source sans les radiations du composé à analyser, puis absorbé par les autres composés présents dans la chambre de mesure;
- un signal correspondant au faisceau absorbé par les composés présent dans la chambres de mesure.

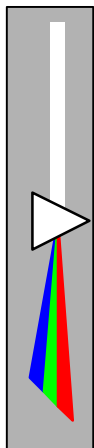
Cette méthode est souvent appelée GFC (Gas Filter Correlation) ; elle permet de corriger la réponse de l'appareil des absorptions parasites liées aux phénomènes de salissure de cuves, voire même de la présence de particules sur le trajet optique et surtout des interférences spectrales comme celles provoquées par la vapeur d'eau

7.1.4. Analyseurs par interférométrie IR ou UV.

Les structures fines des bandes d'absorption IR ou UV sont caractérisées séparées par un écart de longueur d'onde quasi constant : il est donc possible, moyennant un dispositif optique adéquat, de créer des franges d'interférence optique entre ces raies.

Une telle méthode est pratiquement totalement spécifique, car chaque composé est repéré d'une part, par la longueur d'onde de la bande d'absorption, d'autre part, par l'écart entre raies dans une même bande.





Ce principe se prête à la réalisation d'analyseurs multipoluanants (SO₂, NO, HCl...), qui sont commercialisés sous le nom de spectromètre interférentiels à modulation sélective (SIMS)

7.1.5. Analyseurs par fluorescence UV.

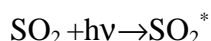
Cette méthode est surtout utilisée pour le dosage de SO₂, qui, sous l'action d'un rayonnement UV intense, est excité et se désactive très rapidement en émettant un rayonnement UV de longueur d'onde supérieure à celle du rayonnement d'excitation.

7.1.5.1.Principe

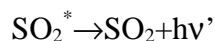
7.1.5.2..

La fluorescence UV est le nom donné à un phénomène général d'émission d'énergie lumineuse qui se produit lorsqu'une molécule préalablement excitée par un rayonnement UV, réémet, lors d'un mécanisme secondaire, une radiation bien caractéristique en retombant à son état initial.

La molécule de SO₂ en particulier présente cette propriété de fluorescence UV. Le phénomène de fluorescence UV sous-entend qu'il y ait eu au préalable absorption UV par excitation de la molécule sous l'énergie $h\nu$ du rayonnement UV de la source de longueur d'onde λ ; ce qui se traduit par la réaction suivante :



Puis lors du phénomène secondaire de fluorescence UV la molécule excitée SO₂^{*} dissipe, en revenant à son état initial, une énergie $h\nu'$ par émission d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde λ' :



Le principe d'un appareil de mesure automatique est donc le suivant :

- l'air à analyser est prélevé par l'intermédiaire d'une ligne d'échantillonnage et traverse un filtre d'entrée destiné à éviter l'encrassement du dispositif de mesure.
- L'échantillon d'air est ensuite filtré sélectivement afin d'éviter toute interférence.
- Un système de régulation permet de maintenir constante la pression.

7.1.5.3.Interférences.

La mesure de SO₂ par fluorescence UV dans l'air ambiant est dite spécifique, c'est à dire que dans l'état actuel des connaissances, aucune interférence notable n'entache la détermination de SO₂, sauf si la pression partielle de O₂ varie fortement.

7.1.5.4.Sélectivité.

En raison de sa très grande sensibilité et de sa dynamique limitée, cette méthode est utilisée après dilution pour les mesures à l'émission. Ceci permet en même temps de limiter les effets de gaz comme CO₂, O₂ et H₂O qui peuvent atténuer l'intensité de la fluorescence et donc interférer.

7.2. Chimiluminescence

7.2.1. Principe

La chimiluminescence est une émission d'énergie lumineuse résultant d'une réaction chimique avec l'ozone.

7.2.2. Description

C'est une méthode utilisée pour le dosage de NO qui réagit avec l'ozone:

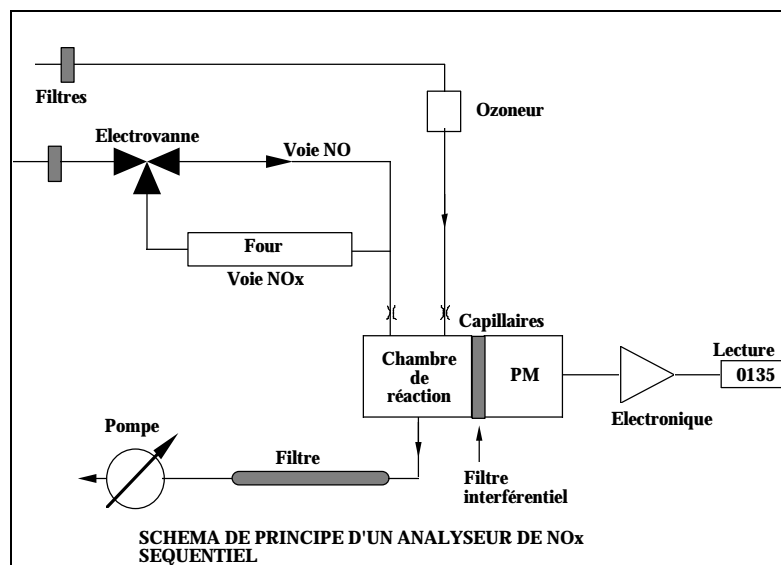
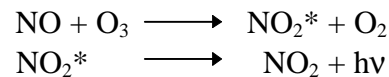


Figure 3: analyseur NO_x à chimiluminescence

On analyse les oxydes d'azote NO_x, constitués essentiellement de NO et de NO₂. En fait, seul NO donne la réaction de chimiluminescence; NO₂ doit donc être préalablement réduit en NO pour être dosé. Cette réduction se fait dans un four métallique chauffé qui réduit quantitativement NO₂ et les autres oxydes d'azote éventuellement présents en NO, sans que le NO présent ne soit modifié. On mesure la concentration totale des oxydes d'azote.

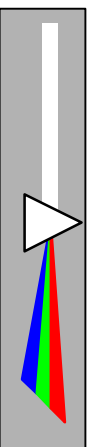
On fait alors un premier dosage directement de NO. Puis, on dose les NO_x après passage dans le four en molybdène. On calcule la concentration en NO₂ en faisant la différence des concentration NO_x-NO.

Il existe aussi des analyseurs à deux chambres: une chambre NO et une chambre NO_x.

7.2.3. Caractéristiques

Cette méthode convient en particulier pour mesurer les concentrations assez faibles. Elle est par ailleurs très spécifique (sauf en présence d'HC éthyléniques).

La méthode s'applique pour des concentrations en NO ou NO_x (la teneur NO_x = NO + NO₂ est obtenue par une voie indirecte mettant en jeu la somme des oxydes) allant de quelques 10⁻³ ppm-volume à quelques ppm-volume.



La précision des mesures dépend de la maintenance de l'appareil, de la qualité et de la fréquence d'étalonnage des appareils et des conditions d'utilisation.

8. Chromatographie en phase gazeuse

8.1. Principe

La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse permettant de séparer les différents constituants d'un mélange de gaz.

Pour ce faire on va utiliser une colonne chromatographique, qui est, de façon simplifiée, un tube contenant une phase fixe (soit un liquide, auquel cas on parlera de chromatographie gaz-liquide ou de partage, soit un solide, auquel cas on parlera de chromatographie gaz-solide ou d'adsorption). Dans ce tube on va faire passer un gaz vecteur dont la fonction est d'entraîner le gaz à analyser dont on introduit une certaine quantité en tête de colonne.

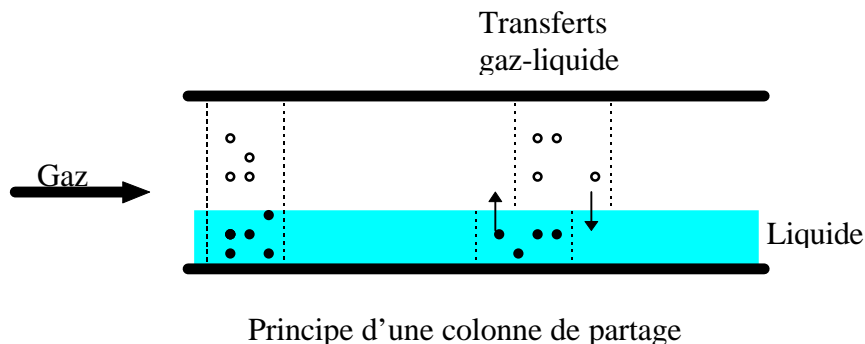


Figure 4: principe de la colonne chromatographique

Les différents constituants du gaz vont alors passer en phase fixe et il va s'établir un équilibre entre les concentrations de ces constituants dans les deux phases. Les constantes des équilibres pour chacun des constituants étant différentes, il vont se déplacer (car ils sont « poussés » par le gaz vecteur) à des vitesses différentes dans le tube.

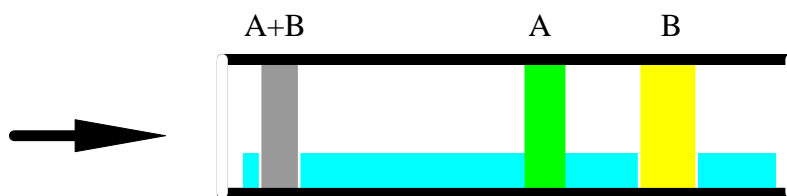
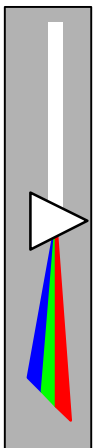


Figure 5: séparation des solutés dans la colonne

Les gaz vont alors sortir à des moments différents du chromatographe et l'on va obtenir un chromatogramme ayant l'aspect suivant :



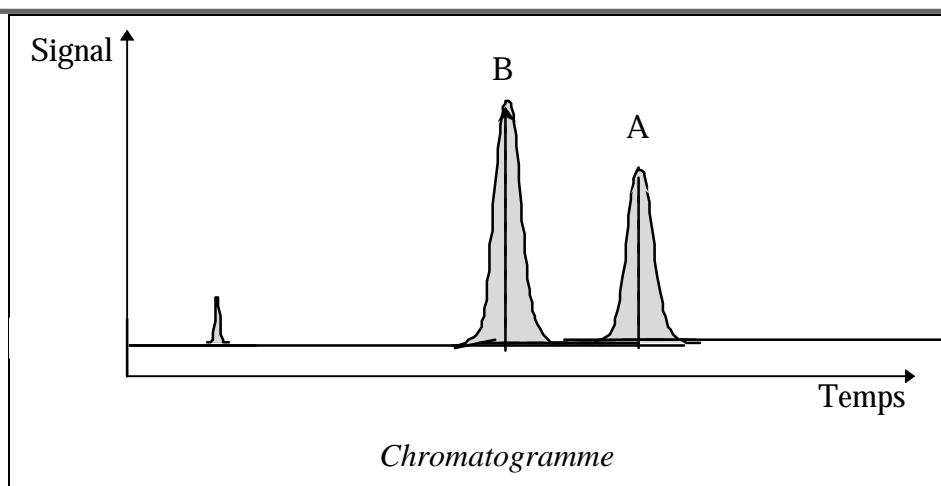


Figure 6: le chromatogramme

Cette courbe contient alors toutes les informations permettant de déterminer la nature et les proportions des différents constituants dans le mélange.

8.2. Appareillage

Les différentes parties du chromatographe sont les suivantes :

- une bouteille d'alimentation en gaz vecteur;
- une vanne d'introduction du mélange à analyser;
- une colonne de séparation contenue dans une enceinte à température contrôlée;
- un détecteur en sortie de colonne et un système d'acquisition ou de traitement des résultats.

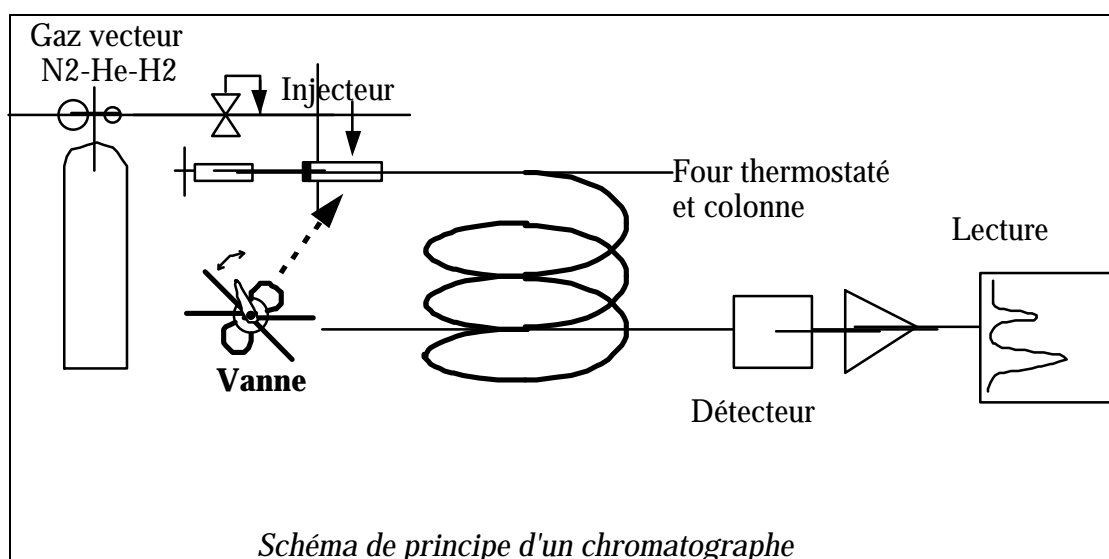
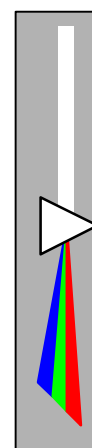
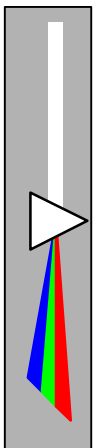


Figure 7: schéma de principe du chromatographe en phase gazeuse

8.3. Domaines d'utilisation

Cette technique présente l'avantage de pouvoir séparer des mélanges même très complexes, de présenter une bonne précision. Elle peut alors s'appliquer à quantité de produits et de domaines, comme la pétrochimie, la biochimie et la chimie alimentaire (corps gras, arômes), l'environnement (pesticides, solvants, polyaromatiques).





Pour connaître les avantages et les inconvénients des différents types d'appareils disponibles, on se reportera au dossier chromatographie en phase gazeuse. Il faut en effet savoir, que puisque l'on peut construire un chromatographe en échangeant différents composants (voir \$2), on ne peut pas réellement parler de performances d'un type d'appareillage.

9. Méthodes Thermiques

9.1. Catharométrie

9.1.1. Principe

La conductivité thermique d'un mélange gazeux varie en fonction de sa composition. Un matériau chauffé par effet Joule est donc plongé dans le mélange. La mesure soit de la température pour une puissance électrique donnée soit l'inverse permet alors de détecter la présence d'éventuels gaz autres que ceux de l'air.

9.1.2. Description

On utilise un matériau inerte chimiquement, enrobant un fil métallique conducteur dont on mesure la variation de résistance électrique R , qui dépend de la température suivant la formule:

$$R = R_0 (1 + aT)$$

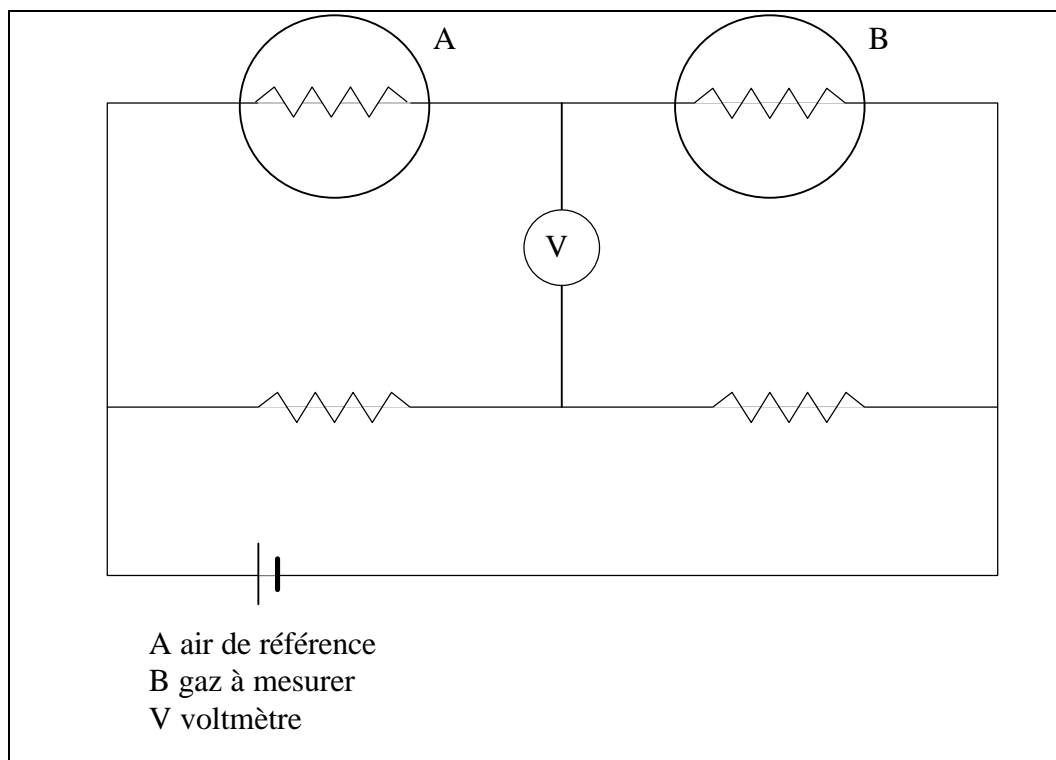


Figure 8: principe du détecteur catharométrique

Cette mesure de la résistance se fait par un pont de Wheatstone pour augmenter la sensibilité et travailler en différentiel.

9.1.3. Caractéristiques

Cette méthode vise les gaz de propriétés différentes de l'air (conductivité thermique, viscosité...).

Elle n'est pas sélective.

Elle permet de mesurer quelques % v/v de gaz de façon quasi-instantanée (10s).

Elle est surtout utilisée pour les mélanges binaires.

9.2. Combustion catalytique

9.2.1. Principe

Le gaz est craqué à la surface d'un matériau et on mesure la température pour calculer les LIE correspondants.

9.2.2. Description

Un matériau catalyseur de combustion est chauffé à une température telle que le gaz peut s'oxyder à son contact avec l'oxygène de l'air, mais aussi telle que la combustion ne se propage pas dans l'atmosphère environnante. Le chauffage et la mesure sont effectués par le même fil électrique.

9.2.3. Caractéristiques

Ce capteur n'est utilisable que pour la détection de gaz combustible. Son domaine de mesure va de 0 à 100% de LIE avec une précision de 2%. La mesure est quasi instantanée (10s).

C'est un capteur robuste et bon marché (15 à 80 \$ US) mai qui n'est pas sélectif.

9.3. Principaux constructeurs

EEV (UK)

MSA (US)

Sieger (UK)

10. Autres Méthodes

10.1. Analyse par applications des champs magnétiques

10.1.1. spectromètre de masse

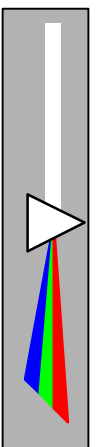
L'agent physique extérieur est un agent ionisant.

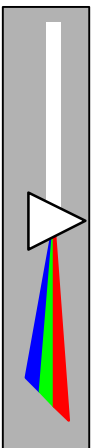
Dans tous les spectromètres de masse construits par l'industrie, cet agent ionisant est un faisceau d'électrons à énergie cinétique constante.

L'analyse est continue: après avoir réalisée une fragmentation constante et sous l'effet de deux agents physiques extérieurs notamment le champ magnétique, on obtient un spectre. En fonction de la position sur le spectre de chacun des signaux et des paramètres prédéterminés, il est possible de reconstituer la composition qualitative du gaz composé.

Pour une meilleure compréhension des nombreuses possibilités du spectromètre de masse dans l'analyse automatique des gaz, il convient de revoir rapidement les différents éléments dont il se compose:

- bloc d'introduction





- source
- électro-aimant et tube analyseur
- collecteur

Exemples d'applications

- Analyse des gaz de combustion dans les Aciéries,
- Analyse automatique d'unités de fractionnements qui appartiennent à l'industrie de la carbochimie.

La première application industrielle d'analyse automatique par spectrométrie de masse appartient au domaine nucléaire: il s'agit de l'analyse des produits gazeux qui sont mis en oeuvre dans les usines de séparation isotopique par diffusion gazeuse. En France ont été développés les équipements industriels qui permettent de mesurer automatiquement la teneur des impuretés contenues dans l'hexafluorure d'uranium, ou de mesurer sa teneur en uranium 235.

Avant le récent développement fulgurant de la chromatographie en phase gazeuse, il y a quelques années, des expériences d'analyse automatique par spectrométrie de masse avaient été tentées dans l'industrie américaine. Ces expériences ne connurent pas un grand développement, car à cette époque, les équipements proposés, ne répondaient pas encore aux exigences d'une exploitation sur unité de production. C'est ainsi qu'en pétrochimie, le contrôle de la fabrication du soufre par analyse continue du mélange d'anhydride sulfureux et d'hydrogène sulfuré, avait été envisagé. Profitant des progrès technologiques récents, il serait intéressant de pouvoir reprendre ce type d'essais en Europe afin d'utiliser cette intéressante méthode d'optimalisation.

Les essais d'analyse automatique par spectrométrie de masse actuellement en cours se rapportent soit à des installations spéciales, soit à de grands ensembles.

- *domaine de la recherche appliquée*: détection des entrées d'air dans une unité de production chimique pilote, mesure des traces d'impuretés contenues par le gaz carbonique d'une boucle d'essais technologiques.
- *domaine des grands industriels*:
 - des essais d'optimalisation de la marche des hauts-fourneaux et des aciéries sont actuellement en cours aux U.S.A. et en France. Les résultats de l'analyse de ces gaz sont des éléments d'information importants qui, avec d'autres paramètres, physiques, sont exploités dans un ensemble de calcul,
 - dans une usine de pétrochimie, un équipement de spectrométrie de masse est utilisé en procédés,
 - l'ambiance d'un four d'une installation pilote de l'industrie du verre est analysée automatiquement par spectrométrie de masse.

Grâce aux progrès technologiques récents en matière de physique, de vide et d'électronique, l'analyse automatique par spectrométrie de masse devrait toutefois connaître un développement relativement rapide.

Avantages de la spectrométrie de masse

Cette méthode permet d'analyser indifféremment tous les mélanges pour lesquels les corps composants ont des nombres de masse compris dans un large intervalle correspondant au type d'appareil choisi. C'est cette qualité intrinsèque qui fait d'un spectromètre de masse un appareil polyvalent, qui peut remplir simultanément le rôle de

plusieurs appareils d'analyse et de mesure: un chromatographe et un humidimètre par exemple. Un spectrométrie de masse unique, en permettant les analyses successives des produits de plusieurs usines, vient remplacer une série d'analyseurs de types différentes.

Parmi les autres avantages de la spectrométrie de masse, nous citerons:

- très bonne adaptation à la mesure continue
- très grande rapidité de réponse, limitée uniquement par les servitudes électroniques
- grande dynamique de mesure pouvant atteindre la valeur de 10^4 en application directe, et pouvant être portée à 10^6 indirectement
- bonne sensibilité
- reproductibilité des mesures pouvant être meilleure que 1%

10.1.2. Le paramagnétisme

Parmi tous les gaz, seul l'oxygène a une forte sensibilité paramagnétique (NO, NO₂ et 2 oxydes de chlore sont eux aussi paramagnétiques). Les autres ont une sensibilité diamagnétique.

L'effet physique est le suivant: sous l'effet du champ, il y a courant de circulation de l'oxygène (les molécules paramagnétiques sont attirées dans la région où le champ magnétique est maximum). La force de courant est fonction de la concentration en oxygène.

L'effet physique est lui-même sélectif, les molécules paramagnétiques étant entraînées à contre-courant des molécules diamagnétiques.

Le courant de gaz rencontre un fil chauffé électriquement, et refroidit ce fil. Le refroidissement est fonction de la force de courant. La variation de résistance électrique du fil est elle-même fonction de sa variation de température. Ainsi réalise-t-on la transformation de l'effet physique en signal électrique.

10.1.2.1. Utilisation du paramagnétisme: mesure de l'oxygène

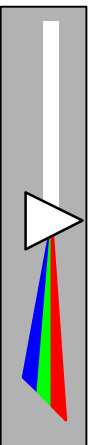
- Dans les analyseurs paramagnétiques, le gaz échantillonné est soumis au champ magnétique d'un aimant, ce qui provoque une dissymétrie détectée de différentes manières selon les constructeurs, par exemple:
 - détection magnétodynamique, dans laquelle la dissymétrie entraîne un couple de torsion sur un balancier, de très faible poids, suspendu par des rubans.

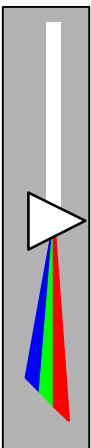
Les deux bras du balancier sont soumis aux champs magnétiques créés par les deux paires pôles d'un aimant permanent. Le couple de rotation exercé sur le balancier est composé par un couple inverse électromagnétique, le courant compensateur étant directement fonction de la concentration en oxygène du mélange à analyser.

- détection par modification d'un débit gazeux (effet Quincke).

Un gaz d'appoint (généralement de l'azote) balaie deux capillaires identiques qui débouchent dans le tube véhiculant le gaz à analyser. Au même niveau, un aimant permanent crée un champ magnétique, donc un courant d'oxygène dans le gaz à analyser, ce qui entraîne une contre pression à la sortie du capillaire côté champ magnétique, donc un déséquilibre du débit entre les deux capillaires. Ce déséquilibre est mesuré par un dispositif catharométrique.

Différents types d'appareils:





a) Appareils magnétodynamiques:

Ces appareils mesurent directement la force créée par l'action d'un champ magnétique intense non uniforme sur le gaz. Un haltère constitué par 2 sphères creuses en verre de 2 mm de diamètre remplies d'azote, est suspendu à un fil de quartz portant un miroir de façon que l'une des sphères soit dans un champ magnétique hétérogène et permanent. Lorsque le gaz pénètre dans l'appareil, l'oxygène est attiré vers le champ le plus intense et l'haltère dévie jusqu'à l'équilibre avec le couple de torsion. Le miroir permet de mesurer cette déviation par déplacement d'un spot lumineux dont l'amplitude est directement proportionnelle à la teneur en oxygène. D'autres appareils, au lieu de mesurer directement le couple de torsion, maintiennent l'haltère à sa position d'équilibre en créant un couple antagoniste d'origine électrostatique ou électromagnétique.

b) Appareils thermomagnétiques à détection piézométrique (microphone):

Dans l'un de ces appareils, le gaz à analyser se répartit entre deux tubes identiques placés dans l'entrefer d'un électro-aimant, donnant un champ magnétique modulé à 30 Hz. Un gaz de susceptibilité magnétique positive qui circule dans ces tubes est sollicité dans le sens des champs croissants; les forces qui, normalement, seraient égales et de sens contraire, ont en fait une résultante positive dans le cas de l'oxygène, si l'on crée une dissymétrie de susceptibilité en chauffant une partie des tubes au moyen de deux enroulements, placés l'un sur un tube avant son entrée dans le champ et, l'autre après sa sortie. En présence d'oxygène, il apparaît des variations de pression modulés à la fréquence du champ, qui sont mesurées par un microphone à condensateur qui, par l'intermédiaire d'un système électronique fournit un courant proportionnel à la teneur en oxygène.

c) Appareils thermomagnétiques à détection par thermoconductivité(vent magnétique)

Ces appareils utilisent l'action exercée par le champ magnétique sur l'oxygène du gaz à analyser, pour provoquer un courant gazeux ou vent magnétique dont le débit est précisément proportionnel à la teneur en oxygène. Ce courant est mesuré par passage du mélange gazeux sur un filament chauffé qui, par élévation de la température, diminue les propriétés paramagnétiques de l'oxygène.

d) Appareils utilisant "l'effet quincke":

Dans ces appareils, deux circuits gazeux sont utilisés. Un gaz d'appoint, de composition constante, est divisé en deux courants qui circulent symétriquement dans les circuits et emplissent une cellule contenant 2 filaments chauffés d'un pont de Wheatstone. Les circuits se rejoignent et à ce niveau on admet le gaz à analyser. Un des deux circuits est soumis à l'action du champ magnétique et attire l'oxygène du gaz à analyser, ce qui provoque une perte de charge supplémentaire proportionnelle à la teneur en oxygène et donc un déséquilibre des débits gazeux circulant sur les filaments du pont de Wheatstone.

11. Application aux gaz d'échappement

11.1. Les gaz émis par les véhicules à moteurs

Les véhicules à moteurs sont aujourd'hui une cause importante de pollution de l'air par des gaz toxiques comme CO, NO_x (mélange de NO et NO₂), SO₂ (en fonction de la provenance géographique des combustibles employés) et en hydrocarbures non brûlés (chaînes linéaires ou aromatiques plus nocifs tels le benzène, le toluène). Il faut aussi considérer les émissions de CO₂, responsable de l'effet de serre. L'importance de la pollution par les moyens de transport dans les pays de l'OCDE est précisée dans les graphes ci-dessous, en comparaison avec les autres activités polluantes.

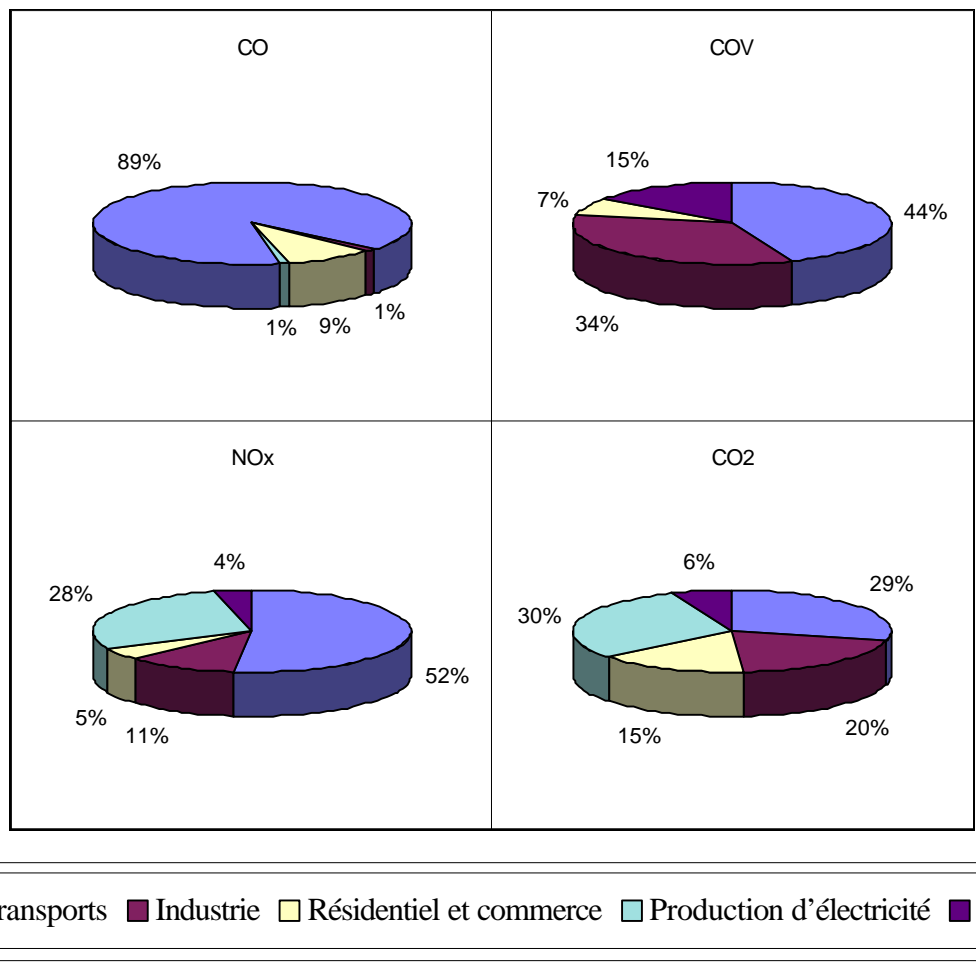
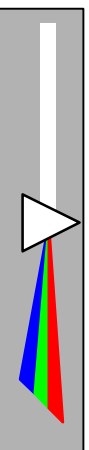
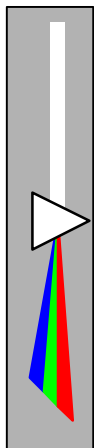


Figure 9: Emission de gaz polluants par secteur d'activité dans les pays de l'OCDE (chiffres de 1986)

On constate là que les véhicules à moteurs sont les plus grands pollueurs en ce qui concerne le CO, les NO_x, les COV.

Les véhicules à essence sont maintenant équipés de pots catalytiques dits « à trois voies » qui transforment (partiellement) le CO en CO₂, les NO_x en N₂ et O₂, et assurent le craquage des COV. Ces pots ont permis de réduire grandement la pollution des moteurs





à essence. Mais dans le cas des moteurs à diesel on n'a pas encore de tels résultats, car on est obligé d'envisager des systèmes plus compliqués demandant l'introduction dans le mélange brûlé d'urée ou de carburant pour rendre le gaz suffisamment réducteur pour pouvoir le transformer après. Cependant les gaz provenant de tous les moteurs contiennent encore des composés dangereux.

Les concentrations mesurées en sortie d'un pot d'échappement des gaz toxiques sont les suivantes :

Gaz	Moteur à essence	Moteur à diesel
CO	0,1 à 6%	2 à 18%
NO _x	400 à 3000ppm	50 à 500ppm
COV	500 à 2000ppm	de l'ordre de 1500ppm
SO ₂	10 à 60ppm	5 à 60ppm
CO ₂	10 à 14%	2 à 14%

11.2. Les conséquences sur l'atmosphère et les individus du rejet de ces gaz

Le CO empêche l'hémoglobine d'acheminer normalement l'oxygène, obligeant par là même le coeur à faire circuler plus de sang. Ceci peut être particulièrement nuisible aux personnes souffrant de troubles cardiaques ainsi qu'aux enfants en bas âge.

Les NO_x réagissent chimiquement avec d'autres polluants pour former l'ozone de la troposphère (principal constituant du smog photochimique). Ce sont aussi les plus grands responsables après les SO₂ des pluies acides aux conséquences désastreuses sur la flore. Chez l'homme, ils accroissent les risques d'infections des voies respiratoires. Ceci est plus grave chez les individus asthmatiques et ceux sensibles aux poussières et aux pollens.

Les COV sont responsables de la formation d'ozone dans les villes. Comme ils sont constitués pour partie de méthane, ils sont responsables partiellement de l'effet de serre et contribuent ainsi aux changements climatiques observés à l'échelle planétaire. Parmi ces COV on retrouve aussi des molécules telles que le benzène, le 1-3, butadiène, qui sont tous deux des substances hautement cancérigènes.

Mais ces gaz peuvent réagir entre eux pour former d'autres polluants. Ainsi le NO produit au centre des villes va-t-il se transformer en NO₂, en consommant de l'ozone. Dans les périphéries on aura par contre formation d'ozone, qui se fera par une réaction entre les NO_x, les hydrocarbures (principalement les aromatiques), en présence d'énergie lumineuse (donc essentiellement par beau temps). Cette réaction est alors suivie par une formation d'aldéhydes et de PAN (Peroxy Acetyl Nitrate) qui sont responsables de problèmes au niveau des voies respiratoires.

On voit donc que ces gaz sont produits à certains endroits dans les villes et il importera donc de bien placer les capteurs pour avoir une image fidèle des niveaux de pollution atteints en milieu urbain. L'ADEM (agence surveillant la qualité de l'air, des déchets, ainsi que le bruit) a fixé des règles précises en ce qui concerne le placement des stations

de mesure des gaz. On pourra donc se mettre en contact avec elle pour obtenir de plus amples renseignements.

11.3. Réglementation sur les émissions de gaz polluants des voitures particulières :

La nouvelle réglementation (directive européenne CEE 70/220) sur les émissions de gaz polluants de voitures particulières porte sur les valeurs limites d'émissions de ces gaz nocifs (CO , NOx , HC et les particules pour les diesels).

EURO 96 CE 94/12 :

CO (g/km)		Hc +NOx (g/km)			Part (g/km)		Hc Evap (g/ess)
Essence	Diesel	Essence	Diesel		Diesel		Essence
	IDI/DI		IDI	DI	IDI	DI	
2,2	1	0,5	0,7	0,9	0,08	0,1	2

A compter de l'an 2000 , une nouvelle réglementation imposera une diminution des émissions de ces mêmes gaz.

EURO 2000 :

Essence	CO/2,3	Hc/0,20	NOx/1,15	Hc+NOx/-	
Diesel	CO/0,64	Hc/0,20	NOx/0,50	Hc+NOx//0,56	Part/0,05

IDI: injection indirecte

DI: injection directe

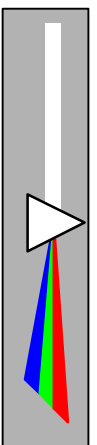
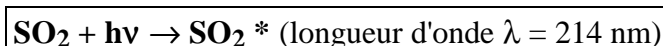
11.4. Analyse deSO₂

11.4.1. Principe

Dans l'air ambiant, les molécules de SO₂ sont à l'état énergétique "fondamental" stable. On peut leur faire absorber un rayonnement ultra-violet (UV) qui les portera dans un état "excité". Dans cet état "excité" la molécule de SO₂ possède un supplément d'énergie qui va être rapidement cédé au milieu ambiant sous plusieurs formes.

- la molécule de SO₂ à l'état excité peut émettre un **rayonnement de fluorescence caractéristique** : c'est ce rayonnement qui est utilisé dans l'analyse du SO₂
- la molécule de SO₂ peut aussi perdre son supplément d'énergie par collision avec d'autres molécules ou par dissociation : ces phénomènes diminuent le rendement de fluorescence

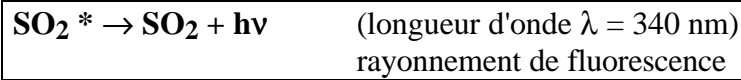
1^{ère} étape : Absorption-excitation



↓↓ ↓↓
 état état
 fondamental "excité"

2^{ème} étape : Désexcitation

- Utile



- Parasite



M= matière :gaz, paroi....

Pour l'analyse de SO₂ dans l'air ambiant, on peut écrire que l'intensité de fluorescence est proportionnelle à l'intensité du rayonnement incident et à la concentration de SO₂.

Si l'intensité incidente est constante, la concentration de SO₂ est donc mesurée par l'intensité du signal de fluorescence, ce qui est la base de la technique.

$$[\text{SO}_2] = k \times I_F$$

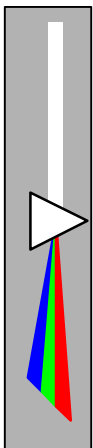
- [SO₂] est la concentration de SO₂ dans l'air exprimée généralement en ppb volume
- I_F est l'intensité de la fluorescence mesurée par l'appareil
- k le facteur de proportionnalité

11.4.2. Realisation

La fluorescence est mesurée à 90° du faisceau incident dans une chambre de réaction où circule l'air à basse pression. Cet air est préalablement filtré et débarrassé des composés soufrés et des hydrocarbures pouvant provoquer une interférence sur la mesure.

Le rayonnement UV d'excitation à $\lambda = 214 \text{ nm}$ est obtenu à partir de sources UV diverses : lampes à décharge au zinc, lampes deutérium et la fluorescence est mesurée à 340 nm à travers un filtre interférentiel par un tube photomultiplicateur.

Le signal obtenu est ensuite mis en forme pour la lecture de la concentration, généralement en ppb.



Les appareils récents sont munis de contrôle du flux lumineux émis par la lampe, ce qui permet de s'affranchir des fluctuations de ce flux provoquées par un vieillissement ou des salissures, fluctuations qui affecteraient directement la réponse de l'analyseur.

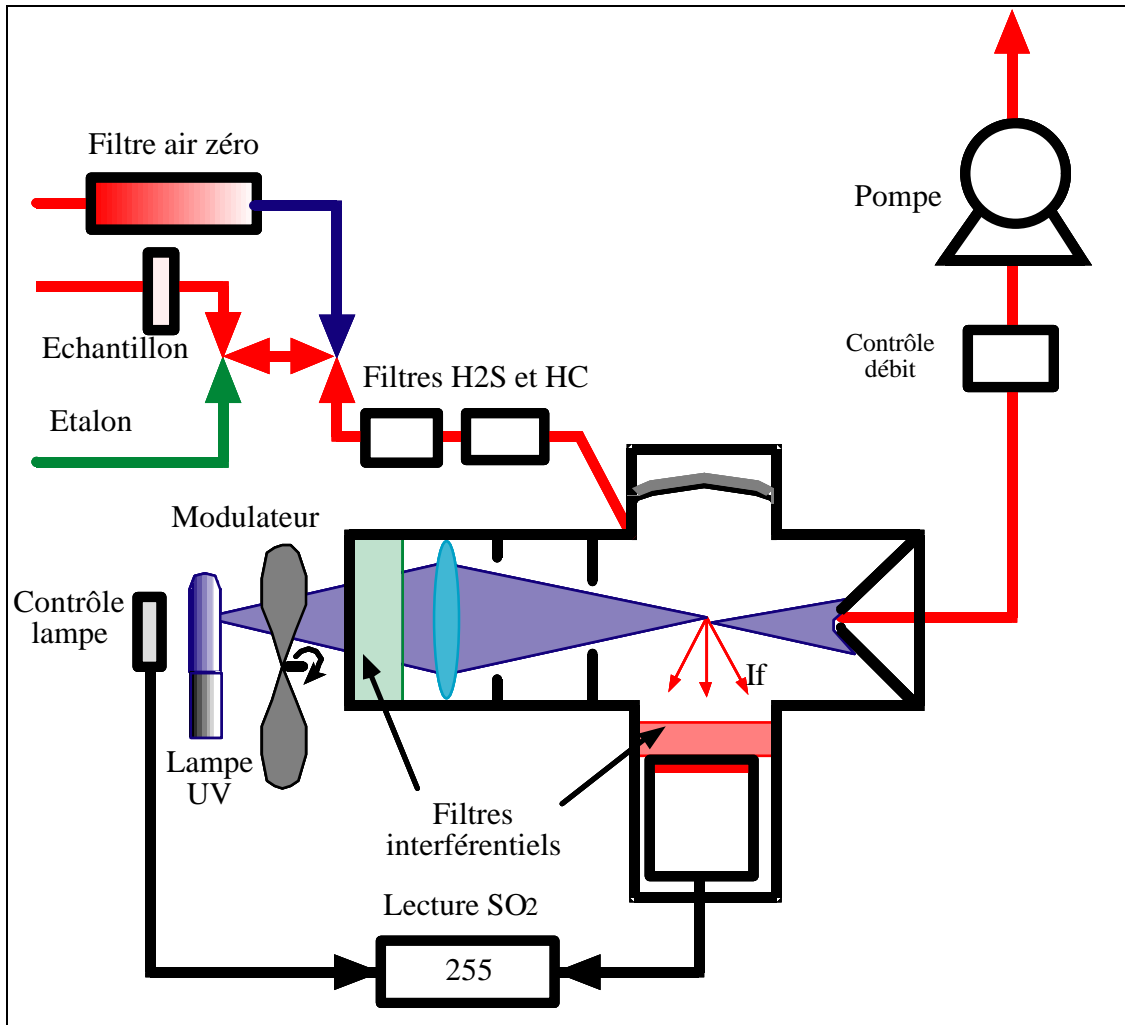


Figure 10: analyseur SO₂ à fluorescence UV

11.5. Analyse des NO_x

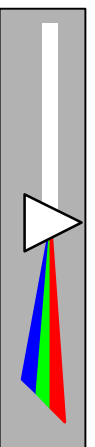
11.5.1. Principe

Les oxydes d'azote NO_x, constitués essentiellement de NO et de NO₂, sont analysés dans l'air ambiant par **chimiluminescence**.

11.5.2. Realisation

11.5.2.1. Dosage de NO

L'air ambiant préalablement filtré est **directement envoyé** dans une chambre de réaction où il est mélangé à de l'air ozoné grâce à un ozoneur interne à l'appareil. Il règne dans la chambre une pression inférieure à la pression atmosphérique afin d'obtenir un bon rendement lumineux de la réaction de chimiluminescence.



Le rayonnement produit est mesuré par un photomultiplicateur refroidi muni d'un filtre interférentiel centré sur la longueur d'onde caractéristique de la réaction. Après mise en forme, on obtient la concentration de NO, généralement en ppb, présentée sur un afficheur numérique. Le schéma de principe est celui de la figure 3 page 21

11.5.2.2. Dosage de NO_x

A l'aide d'une électrovanne, l'air ambiant est cette fois envoyé **dans un four tubulaire** généralement en molybdène chauffé où les oxydes d'azote (essentiellement NO₂) sont transformés en NO ; seul NO n'est pas transformé dans ces conditions.

A la sortie du four, l'air ne contenant plus que du NO est envoyé dans la chambre de réaction où il est mélangé à l'ozone. Le rayonnement émis est maintenant proportionnel à la quantité totale NO_x (\approx NO₂ + NO) d'oxydes d'azote présents dans l'air et après mise en forme, la concentration en NO_x est affichée, l'appareil calcule NO₂ = NO_x - NO et affiche la concentration en NO₂, généralement en ppb.

Cette description correspond à des appareils de type "monocanal" où l'on dose **successivement** NO et NO_x.

La tendance est au développement d'appareils de type "bicanal" avec deux circuits indépendants , un circuit NO qui conduit l'air directement à une chambre équipée de son détecteur, un circuit NO_x qui conduit l'air, via un four de conversion, à une autre chambre équipée d'un deuxième détecteur.

L'appareil mesure donc **simultanément** NO et NO_x et affiche en permanence les concentrations en NO, NO₂ et NO_x.

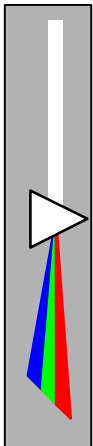
11.6. Analyse d'ozone par absorption UV

11.6.1. Principe

L'ozone présent dans l'air ambiant possède une bande d'absorption dans l'ultraviolet. Cette absorption peut-être mesurée à la longueur d'onde de 254 nm qui est la longueur d'onde d'une raie d'émission d'une lampe à décharge au mercure à basse pression. A cette longueur d'onde de 254 nm et dans les conditions normales (T = 273 K et p = 1013,25 mB), le coefficient d'absorption α de l'ozone vaut 308cm⁻¹.atm⁻¹ (base e).

11.6.2. Realisation

La figure ci-dessous donne le schéma de principe de l'appareil actuellement le plus répandu dans les réseaux français (modèle 1003 de Environnement SA).



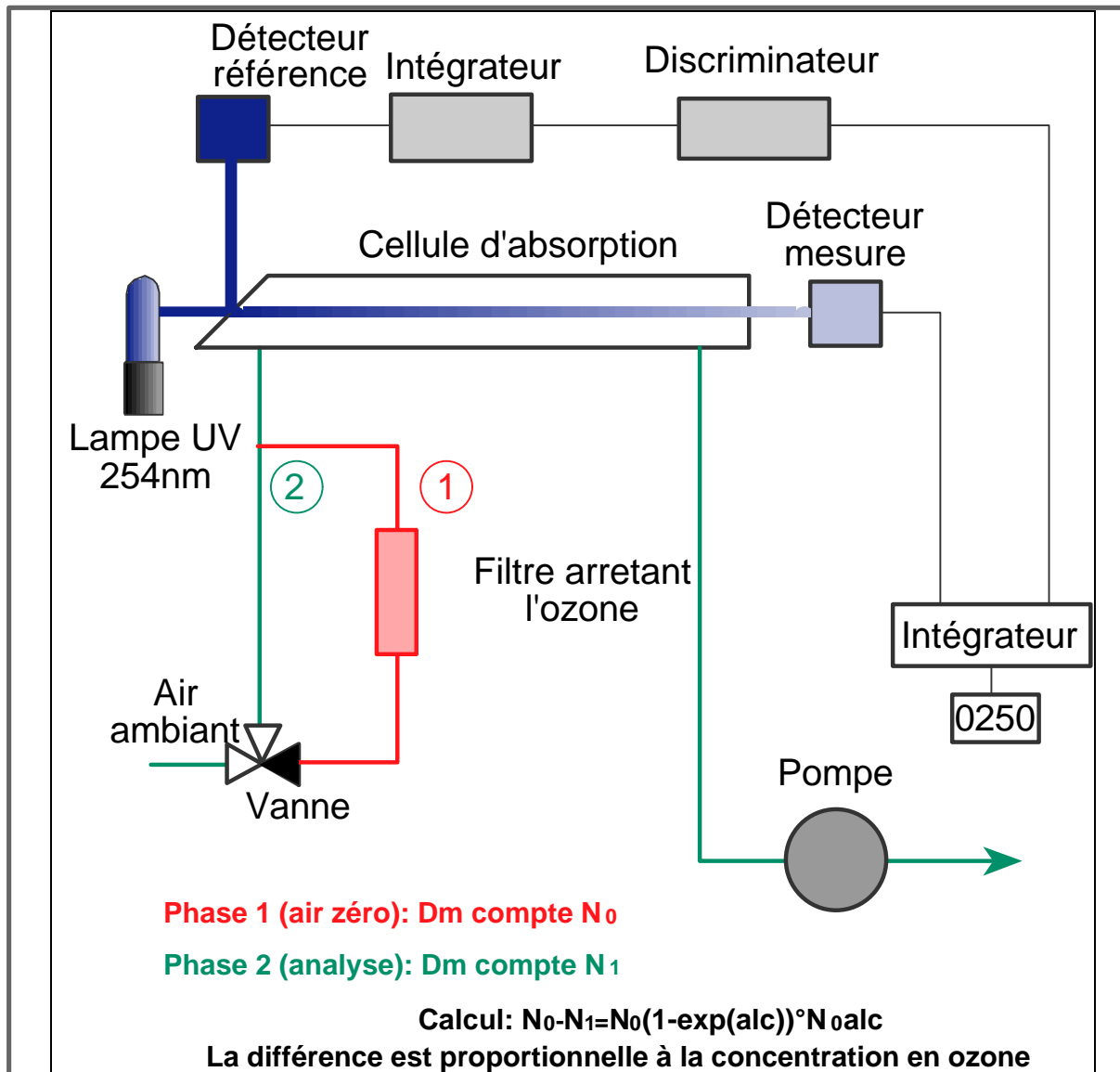


Figure 11: analyseur d'ozone par absorption UV

11.7. Analyse des hydrocarbures

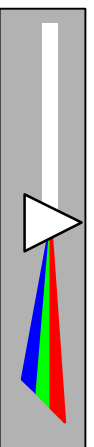
11.7.1. Principe

Si l'on injecte dans une flamme air-hydrogène des molécules contenant des atomes de carbone, on obtient des ions dont on peut mesurer la concentration en recueillant le courant sur une électrode placée au dessus de la flamme.

Le détecteur à ionisation de flamme (D. I. F., F. I. D. en anglais) donne une réponse **proportionnelle à la quantité d'hydrocarbures présents**.

11.7.2. Mise en œuvre

La figure ci-dessous présente un schéma de principe d'un analyseur d'hydrocarbures totaux fabriqué par la société Seres.



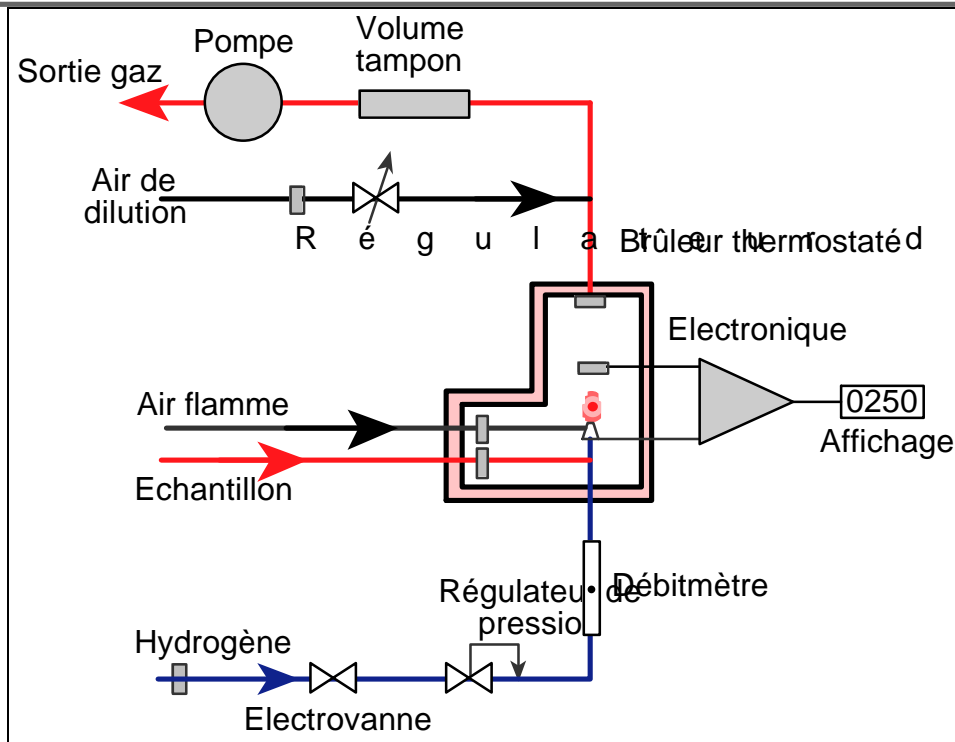


Figure 12: analyseur d'hydrocarbures par ionisation de flamme

L'air ambiant est envoyé dans un brûleur air-hydrogène. Une électrode collectrice est placée au-dessus de la tête du brûleur et portée à un potentiel de l'ordre de la centaine de volts par rapport au brûleur relié à la masse. Le courant récolté à l'électrode est ensuite amplifié par un électromètre puis mis en forme et affiché sous forme d'une concentration en ppm équivalent méthane par exemple. La réponse du détecteur est linéaire et présente une grande dynamique, pouvant dépasser 10^8 , et une bonne limite de détection.

11.8. Mesure des poussières et de CO

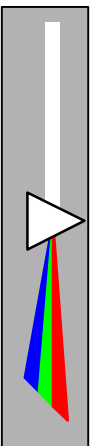
11.8.1. Mesure des poussières

Elle se fait par absorption de rayonnement β .

11.8.2. Principe

Les matières en suspension dans l'air ambiant sont aspirées à travers une tête de prélèvement chauffée qui sélectionne les "poussières respirables" qui se déposent sur un filtre en forme de ruban.

Le rayonnement β de faible énergie est absorbé par les électrons des composés présents dans les poussières. Comme le nombre de ces électrons est proportionnel à la masse volumique, l'absorption est proportionnelle à la masse de matière, indépendamment de la nature physico-chimique de celle-ci.



Pour la mesure, on utilise la technique différentielle : on mesure l'absorption due aux poussières et au filtre et on retranche l'absorption due au filtre vierge, ce qui permet de s'affranchir de certains paramètres comme l'activité de la source ou l'hétérogénéité du filtre.

11.8.3. Réalisation

Le schéma de principe de l'appareil (type MPSI de Environnement SA) est donné dans la figure ci-dessous.

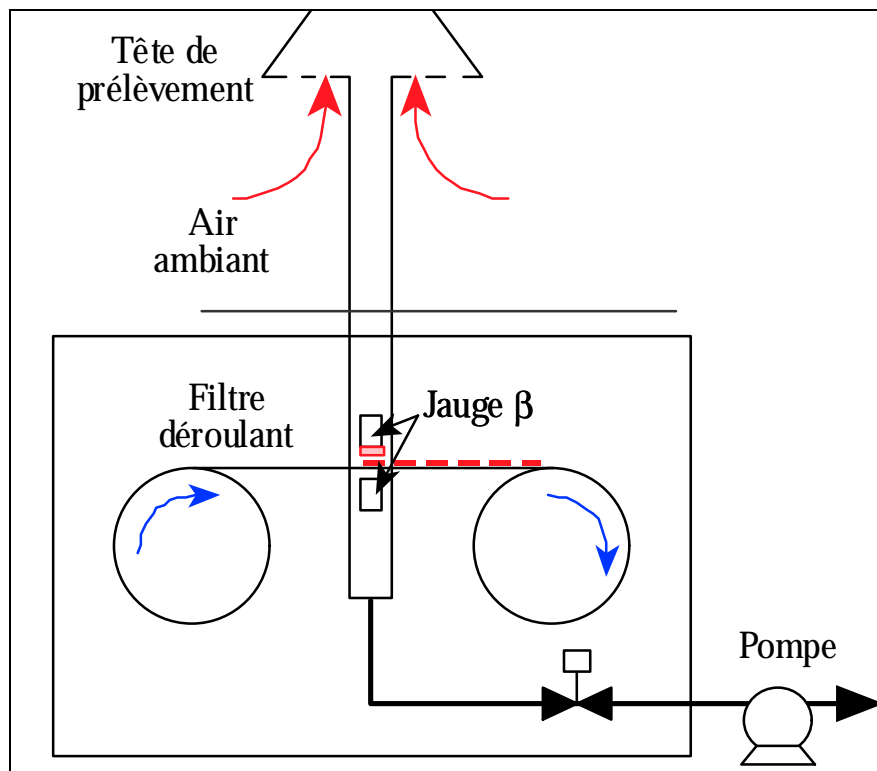
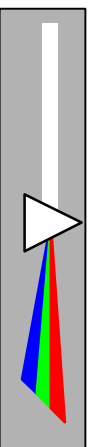


Figure 13: mesure des poussières par jauge bêta

11.9. Mesure de l'oxyde de carbone par absorption infrarouge

L'oxyde de carbone peut être mesuré soit par analyseur infrarouge non dispersif classique, soit par analyseur infrarouge à corrélation.



11.9.1. Principe

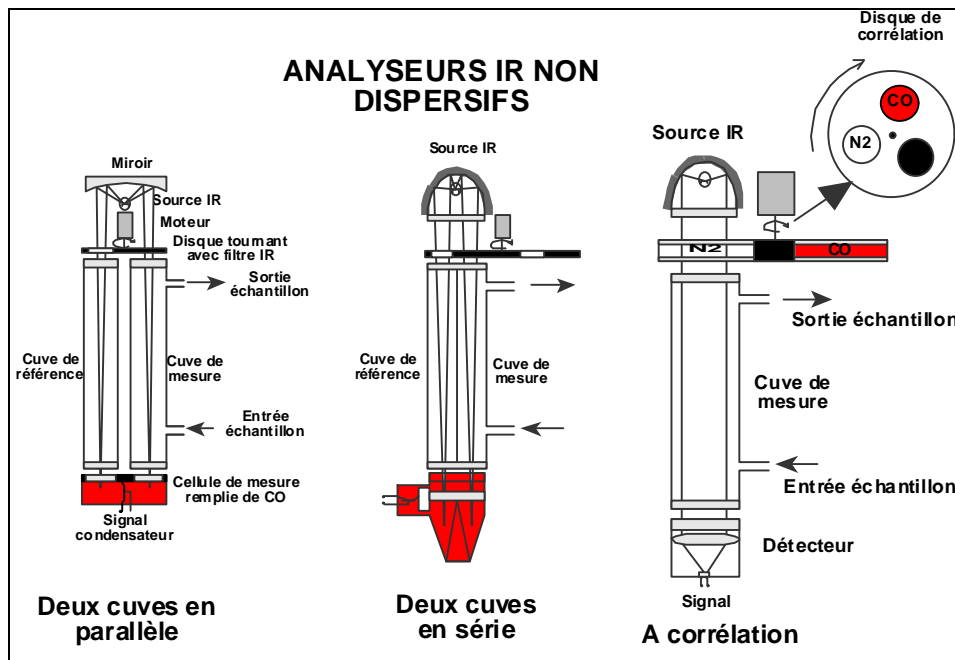


Figure 14: analyseurs de gaz par absorption IR (non-dispersif)

Le dosage du CO par absorption infrarouge présente l'avantage de ne pas être destructif ; il s'agit d'une méthode directe, qui ne recourt pratiquement à aucun produit chimique, mis à part dans certains cas des dessiccateurs.

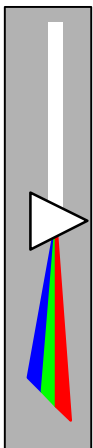
Cette méthode est adaptable à n'importe quel domaine de concentrations sous réserve de linéarité. En effet les lois d'absorption ne sont pas linéaires. Les appareils sont automatiques et fonctionnent en continu grâce à une pompe aspirante qui fait circuler l'air échantillonné dans la cellule de mesure. La répétabilité est bonne, de l'ordre de la ppm (volume) ; le temps de réponse est de l'ordre de 5 secondes.

L'influence des interférents sur la mesure peut être minimisée notamment grâce à la variante des chambres réceptrices en série.

La maintenance nécessaire est peu importante. Cette méthode est peu coûteuse. Elle présente cependant des inconvénients. Elle est sensible aux chocs et aux vibrations à cause du système optique et surtout dans le cas des détecteurs capacitifs.

La mesure optique est sensible à l'empoussièrement. On peut remédier à cet inconvénient grâce au filtrage du gaz.

Il faut considérer dans le choix des appareils recourant à l'absorption infrarouge l'influence de la température et de la pression sur la mesure (loi de Mariotte). Certains appareils sont munis de systèmes de régulation permettant de remédier à ces altérations de la mesure.



Certains constructeurs proposent des chambres sous pression en vue d'un gain de sensibilité. Il faut noter cependant que la dérive du zéro et de l'étalonnage de tels appareils est accrue et que cette variante exige la présence de l'utilisateur pour un recalibrage éventuel à moins que celui-ci ne soit automatique.

11.10. Les capteurs embarqués

Une nouvelle application des capteurs à gaz est apparue dans le secteur automobile ces dernières années: le contrôle des gaz d'échappement. Ce contrôle permet en effet en continu de régler le mélange d'admission afin que la combustion dans le moteur soit la meilleure possible. Ceci permettra avec le pot catalytique (rendu alors encore plus performant) de réduire considérablement la production de CO, NO_x, SO₂ et des imbrûlés. Les contraintes

Pour cette nouvelle application de nombreuses contraintes nuisent à une mise en oeuvre rapide de tels détecteurs.

En effet nous avons d'abord une contrainte de coût: dans le secteur automobile la concurrence est telle que tous les prix des composants entrant dans la fabrication d'un véhicule doivent être le plus bas possible. Ainsi seuls des capteurs d'un prix raisonnable peuvent espérer être utilisés.

Ensuite apparaissent les problèmes de taille: un tel capteur doit pouvoir être placé dans le pot d'échappement. Il doit donc être de petite taille (quelques centimètres tout au plus). Puis il faut considérer que la température de ces gaz sont de l'ordre de 800°C. Ces capteurs doivent donc résister à de telles températures.

La dernière contrainte est la plage de mesure des gaz à prendre en compte ainsi que leur nature (cf introduction).

11.10.1. Les différents capteurs intéressants

Type de détecteur	Gaz détectés	Avantages	Inconvénients	Prix	Amélioration possible
Semiconducteur	CO, CH ₄ , H ₂ , NH ₃	Fabrication facile	Réponse non linéaire	70 à 600 F	Mesure sur une plage de température pour
	alcool et divers produits organiques	Peu de poison	Non sélectif		augmenter la sélectivité
		Longue durée de vie			
Catharométrie	A peu près tous les hydrocarbures,	Réponse linéaire	Durée de vie 2 ou 3 ans	200 à 300 F	Réduction des couches pour augmenter la
	H ₂ , H ₂ S, NH ₃ , ...		Très sensible aux poisons		sensibilité
Electrochimique	O ₂ , CO, CO ₂ , NO	Sélective	cher	300 à 700 F	Réduction du prix
	NO ₂ , SO ₂ , H ₂ S,	Réponse linéaire			avec l'utilisation de
	Cl ₂ , HCN, ...	Haute sensibilité			nouvelles technologies

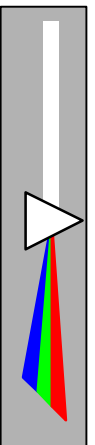
11.10.2. NO, NO₂

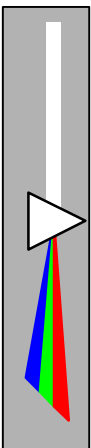
11.10.2.1. Capteurs possibles

Pour ces deux gaz seule une méthode électrochimique semble appropriée. En effet c'est la seule méthode permettant d'obtenir un microcapteur pouvant détecter ces deux gaz. Cette méthode étant sélective une conversion directe de la mesure en concentration de gaz est possible.

Les améliorations à apporter sont les suivantes:

- baisser son coût de fabrication (facilement envisageable pour de grande série ce qui est le cas pour l'automobile)





- augmenter sa durée de vie (pour quelle puisse atteindre 5 à 10 ans)

**11.10.2.Exemple de réalisation (pris sur internet à l'adresse:
[Http://lisa.polymtl.ca/Projets/Gas-Sensors.f.html#Domotique](http://lisa.polymtl.ca/Projets/Gas-Sensors.f.html#Domotique))**

Nous travaillons sur deux types de senseurs de NOx, l'un basé sur un principe électrochimique et l'autre sur un principe résistif.

Le senseur électrochimique est en tout point similaire aux deux précédents, exception faite de l'électrode sensible qui est dans ce cas le nitrate de sodium stabilisé au baryum (NaNO₃/Ba(NO₃)₂). Nous avons constaté que le nitrate de sodium, même stabilisé au Ba, n'était pas assez stable pour être pulvérisé. Nous avons donc développé une méthode de dépôt par laser excimère (PLD:Pulsed Laser Deposition) qui a donné des résultats prometteurs. Les couches minces obtenues ont une bonne porphologie et une excellente adhérence. Lorsque les couches sont déposées sous vide, elles contiennent très peu d'azote. Toutefois, lorsque le dépôt est effectué dans une atmosphère riche en azote, le contenu en azote des couches minces augmente. Nous travaillons actuellement à l'optimisation du dépôt stoechiométrique par laser. Un prototype devrait être testé très bientôt. Notre objectif est la fabrication d'un senseur capable de détecter des concentrations aussi faibles que 0.05 ppm NOx.

Nous travaillons en parallèle sur le développement d'un senseur de NOx basé sur la variation de résistance d'une couche mince de WO₃ en fonction de la pression partielle de gaz. Nous contrôlons très bien le dépôt et la cristallisation des couches minces de WO₃. Un prototype est actuellement sous tests.

11.10.3.Hydrocarbures imbrûlés et CO

11.10.3.1.Capteurs possibles

Compte tenu de la teneur en CO qui est largement supérieure à celle des imbrûlés (6% contre 2000 ppm) une mesure par catharométrie ou par semi-conducteur, qui sont deux méthodes non sélectives par rapport à ces deux espèces, permet de mesurer la concentration en CO.

Cette dernière pourrait aussi être mesuré par une méthode électrochimique. Finalement nous ne voyons pas comment ici mesurer la concentration des gaz d'échappement en hydrocarbures imbrûlés (Hc). Une mesure par différence de la concentration en CO et Hc aurait pu être envisagée si les deux valeurs de ces concentration était voisine ce qui n'est pas le cas ici.

**11.10.3.2.Exemple de réalisation (pris sur internet à l'adresse:
[Http://lisa.polymtl.ca/Projets/Gas-Sensors.f.html#Domotique](http://lisa.polymtl.ca/Projets/Gas-Sensors.f.html#Domotique))**

Nous avons commencé récemment à travailler au développement d'un senseur de monoxyde de carbone (CO) basé sur le changement de résistance d'une couche mince d'oxydes de fer et d'étain. Les couches sont obtenues par évaporations (e-beam) alternées et successives de Fe et d'étain. L'oxydation est effectuée dans un four à température et atmosphère contrôlées. En ce moment, nous caractérisons le matériau en termes de porosité, de morphologie et d'uniformité en fonction de la température, de la rampe et du temps de recuit.

Nous explorons une autre avenue similaire basées sur des couches de SnO₂ dopées; il s'agit encore d'un senseur résistif.

11.10.4. SO₂ et CO₂

11.10.4.1. Capteurs possibles

La mesure de la concentration de ces gaz peut être effectué par électrochimie. Les problèmes rencontrés sont alors les mêmes que ceux décrits pour la mesure de NO et NO₂.

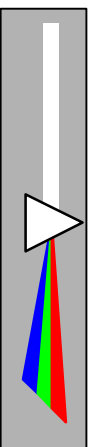
11.10.4.2. Exemple de réalisation (pris sur internet à l'adresse:

[Http://lisa.polymtl.ca/Projets/Gas-Sensors.f.html#Domotique](http://lisa.polymtl.ca/Projets/Gas-Sensors.f.html#Domotique))

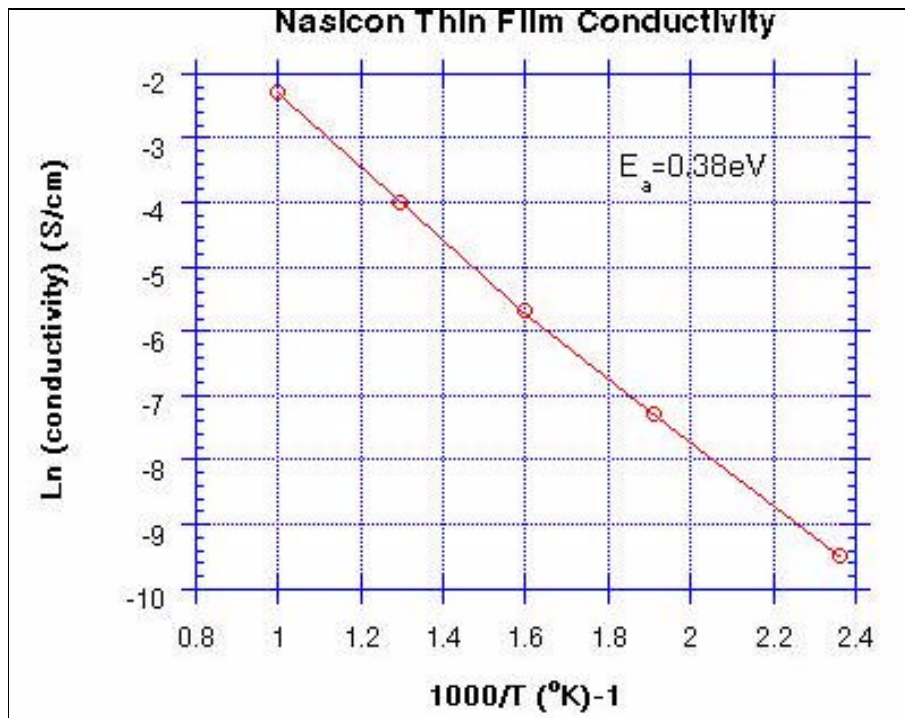
Notre senseur de CO₂ est basé sur une réaction électrochimique impliquant un super conducteur ionique (le Nasicon), une électrode sensible (Na₂CO₃ stabilisé au Ba), deux électrodes de Pt, l'O₂ et le CO₂. La pile électrochimique est généralement représentée par la séquence suivante: O₂, CO₂, Pt/Na₂CO₃/Nasicon/Pt, O₂. En présence de CO₂, une force électromotrice (fem) est produite aux bornes des électrodes de Pt. Cette fem est proportionnelle au log de la pression partielle de CO₂, lequel se révèle être le combustible de la micro-pile.

Le temps de réponse rapide et la sélectivité de ce senseur électrochimique sont dus au fait que le Nasicon est un super conducteur ionique à l'intérieur duquel seuls les ions Na⁺ peuvent se déplacer. Conséquemment, les caractéristiques du senseur dépendent fortement de la qualité et des propriétés des couches minces de Nasicon. Ce dernier (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂) où x varie entre 0 et 3) est un matériau très utilisé dans la fabrication de piles électrochimiques à l'état solide en raison de sa conductivité ionique élevée (0.35 S/cm⁻¹ at 300°C pour x=2). En dépit du fait que ce matériau est très étudié, nous ne sommes pas encore certains des mécanismes de transport qui le caractérisent. Le transport des ions Na⁺ se fait probablement grâce à des réseaux de tunnels tridimensionnels dans le matériau. La conduction est due à l'étirement de l'un des tétraèdres (Si,P) 4 qui survient lorsque le site Zr dans l'octaèdre ZrO₆ inférieur est inoccupé et que le site interstitiel du Na est occupé. Les ions Na⁺ se distribuent dans les canaux de conduction selon trois positions d'équilibre Na(1), Na(2) et Na-mitoyen. Na(1) est situé aux intersections de trois canaux de conduction arrangés en un octaèdre. On compte une seule position Na(1) par cellule élémentaire. Na(2), quant à lui, est entouré de 10 atomes d'oxygène; il existe 3 positions Na(2) par cellule élémentaire. Enfin, Na-mitoyen se situe entre Na(1) et Na(2) et on dénombre 6 positions de ce type par cellule élémentaire. Puisqu'il y a au plus 4 ions Na⁺ par cellule élémentaire qui sont situés dans les canaux de conduction, les sites ne sont pas tous occupés simultanément. La fraction de sites remplis dépend du type de matériau, de sa composition chimique ainsi que de la température. Le transport ionique rapide est possible uniquement si l'énergie d'activation du phénomène de transport par saut (" hopping ") dans le matériau est faible.

Au LISA, nous avons déposé des couches minces de Nasicon dans sa limite silicate, et ce par pulvérisation magnétron dans un système UHV. Ces couches minces ont été déposées sur des substrats de SiO₂ thermique et de SiN_x obtenu par PECVD. Nous avons mesuré la conductivité des dépôts obtenus en fonction de la température en utilisant la spectroscopie d'impédance complexe. La courbe d'Arrhénius qui en résulte est



présentée à la figure 3. L'énergie d'activation qu'on en déduit est de 0.38 ± 0.05 eV, ce qui représente l'une des plus basses valeurs publiées pour des couches massives de composition chimique similaire. Ceci indique que l'on peut avec succès reproduire les propriétés en volume dans une couche mince.



Nous travaillons actuellement à améliorer encore la conductivité ionique du Nasicon par l'ajout de phosphore (P) dans la cible de pulvérisation de manière à en incorporer dans les couches minces. Pour faciliter et accélérer les travaux en ce sens, nous avons développé notre propre infrastructure de fabrication de cibles de pulvérisation. Les résultats préliminaires montrent que le transfert stoechiométrique du P de la cible de pulvérisation vers le substrat n'est pas trivial. Nous observons généralement un appauvrissement en P de l'ordre de 40% dans la couche mince par rapport à la cible. Nous travaillons à compenser cet effet en augmentant la fraction atomique de P dans la cible elle-même.

En ce qui concerne l'électrode sensible, le carbonate de sodium, elle est elle aussi obtenue par pulvérisation magnétron. Nous avons découvert que les cibles de Na_2CO_3 pures de même que les couches minces qui en résultent n'étaient pas assez stables pour être utilisées de façon reproductible dans un procédé de fabrication complet. Nous avons résolu ce problème en stabilisant le Na_2CO_3 avec du Ba. Jusqu'à présent, nous avons fabriqué un prototype de capteur CO_2 présenté à la figure 15. Ce capteur a une sensibilité de 10 000 ppm et nous n'avons observé aucune saturation pour des concentrations de CO_2 aussi élevées que 300 000 ppm. Toutefois, des problèmes de dérive ont été observés. Nous sommes confiants de pouvoir régler ces problèmes par l'ajout d'une électrode de référence enfouie. Notre objectif est la fabrication d'un capteur de CO_2 pouvant opérer dans la plage 100 ppm-20% et montrant une dérive négligeable sur une période d'un an.

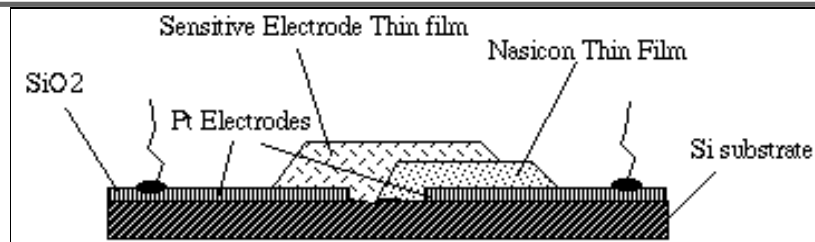
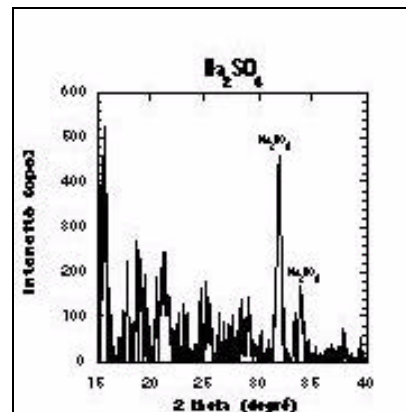


Figure 15: capteur à CO₂

Notre senseur de SO_x est en tout point semblable au senseur électrochimique de CO₂ que l'on vient de présenter, exception faite de l'électrode sensible qui est, dans ce cas, le sulfate de sodium Na₂SO₄. Ce matériau est très stable et se pulvérise facilement en couches minces. Nous avons déterminé des conditions de pulvérisation telles que les couches minces soient cristallisées telles que déposées. La figure 5 est un spectre XRD d'une couche mince telle que déposée; on peut voir clairement les pics caractéristiques du Na₂SO₄. Nous sommes sur le point de caractériser notre prototype de senseur SO_x en atmosphère contrôlée. Notre objectif ultime est la réalisation d'un senseur capable de détecter des concentrations aussi faibles que 0.05 ppm SO_x.



11.10.5. Conclusion

Les composés des gaz d'échappement pourront donc tous être détectés par des microcapteurs embarquables mis à part les hydrocarbures qui se trouvent en trop faible quantité par rapport à celle de CO. Ces capteurs ne sont pas encore tout à fait au point. Il faudra attendre encore quelque années avant de trouver de tels capteurs dans les pots d'échappement de nos voitures.

12. Conclusion

Les méthodes existantes offrent un large éventail de choix. Un couplage de plusieurs méthodes offre en outre de nouvelles possibilités et ainsi d'augmenter la précision de l'analyseur. De plus la miniaturisation et la diffusion en masse de nouveaux appareils vont permettre de baisser considérablement le prix de ces différentes méthodes. Parallèlement l'amélioration des performances des nouvelles techniques vont peut-être les rendre utiles dans de nouveaux secteurs. Le marché des détecteurs de gaz n'en est qu'à la phase initiale de son développement. Les perspectives futures de ces analyseurs sont des plus prometteuses.

