

FICHE 5 : POURSUITE DE LA MISE AU POINT D'UN SYSTEME
D'ANALYSE DES IMPURETES DANS LES GAZ ZERO ET DANS LES
GAZ PURS

Sommaire

- 1. Objectif**
- 2. Améliorations du système Infrarouge**
 - 2.1. Cellule à gaz de 96 mètres**
 - 2.2. Conditions opératoires**
- 3. Impuretés Analysées**
 - 3.1. Impuretés dans de l'air zéro**
 - 3.2. Impuretés dans du NO pur**
 - 3.3. Impuretés dans un mélange de NO/N₂**
- 4. Conclusion**

1. Objectif

L'objectif est d'analyser les impuretés présentes dans les gaz zéro (azote ou air) et dans les gaz purs.

2. Améliorations du système infrarouge

Le système permettant de doser les impuretés dans les gaz est composé d'un spectromètre à transformée de Fourier de 0.5 cm^{-1} de résolution spectrale et d'une cellule à gaz de trajet optique de 96 mètres.

La cellule à gaz est en verre borosilicaté d'un volume de 16 litres.

Les dimensions relativement grandes de cette cellule engendrent des problèmes de temps de résidence et d'adsorption.

2.1. Cellule à gaz de 96 mètres

Les deux principaux problèmes rencontrés avec cette cellule sont des problèmes de rétention de l'eau et du dioxyde d'azote.

Plusieurs modifications ont été apportées afin de remédier à ces problèmes.

➤ Traitement interne

Dans un premier temps, un traitement interne de la paroi de la cellule a été effectué en déposant une fine couche homogène de Téflon.

Cette solution n'a pas donné de résultats significatifs.

Une désactivation polymérique a cependant permis d'empêcher l'adsorption du NO mais pas celle concernant le NO₂.

➤ Nettoyage de la cellule

Afin d'éliminer la vapeur d'eau adsorbée sur les parois de la cellule, un groupe de pompage à vide plus performant a été couplé au système.

Il permet de descendre à un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar.

La combinaison d'un chauffage de la cellule à 120°C et d'un tirage sous vide élimine complètement le problème de la vapeur d'eau et permet d'obtenir une cellule sans impureté.

Les spectres obtenus sous vide peuvent donc servir de référence « zéro ».

2.2. Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont très importantes en infrarouge.

La maîtrise parfaite des conditions détermine la bonne reproductibilité des mesures.

➤ Température

Des essais ont été réalisés en régulant la température de la cellule à gaz à 60°C afin de limiter les adsorptions du dioxyde d'azote sur les parois internes de la cellule.

La régulation de la température a engendré un bruit de fond supplémentaire et n'a pas supprimé la rétention du NO₂.

Le meilleur compromis reste donc de travailler à température ambiante dans un laboratoire climatisé.

➤ Pression

La pression atmosphérique peut varier de 10% en fonction des conditions météorologiques.

Le gaz présent dans la cellule est soumis aux mêmes variations. La concentration analysée étant directement proportionnelle à la pression du gaz il est indispensable de s'en affranchir.

La largeur et l'intensité des raies d'absorption des molécules en infrarouge changent en fonction de la pression du gaz et génèrent des erreurs de quantification.

Les essais seront effectués à une pression de gaz dans la cellule de 1100 mbar.

Les variations de la pression atmosphérique n'interféreront plus sur la mesure.

➤ Spectres de référence

Les modifications des conditions opératoires des mesures nécessitent de créer une nouvelle bibliothèque spectrale à 20°C et 1100 mbar.

3. Impuretés analysées

3.1. Impuretés dans de l'air zéro

L'air zéro utilisé est une bouteille de gaz avec des spécifications très faibles au niveau des impuretés.

➤ Cellule à gaz

La cellule à gaz est utilisée avec un trajet optique de 96 mètres et une résolution spectrale de 0.5 cm^{-1} .

Le corps de la cellule est traité par désactivation polymérique.

➤ Impuretés analysées

Les impuretés analysées sont la vapeur d'eau ($50 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$), le dioxyde de carbone (quelques 10^{-9} mol/mol), le monoxyde de carbone (quelques 10^{-9} mol/mol). Les concentrations peuvent fluctuer en fonction de la qualité des gaz mais restent dans des proportions correctes.

Pour les autres impuretés, comme le dioxyde de soufre ou les oxydes d'azote, les concentrations analysées sont inférieures aux limites de détection.

➤ Limite de détection

L'utilisation d'un trajet optique de 100 mètres et d'un détecteur MCT permet pour la plupart des molécules d'obtenir une limite de détection de l'ordre de une 10^{-9} mol/mol . Certaines molécules ont un coefficient d'absorption beaucoup plus faible ce qui entraîne des limites de détection dix fois plus importantes.

Le tableau ci-après résume les limites de détection des principales molécules.

<u>Trajet optique de 96 mètres, résolution 0.5 cm⁻¹, détecteur MCT</u>	
Composés analysés	Limite de détection (10 ⁻⁹ mol/mol)
CO	5
CO2	0.5
H2O	8
NO	8
NO2	1
SO2	1
O3	4

3.2. Impuretés dans le NO pur

Le NO pur est la source de gaz utilisé pour préparer des mélanges gravimétriques de référence, sa pureté est de l'ordre de 99.9%. Il est donc nécessaire d'analyser les impuretés de ce gaz afin de limiter au maximum les incertitudes.

- Cellule de 10 centimètres

Les concentrations des différentes impuretés présentent dans ce gaz étant très élevées, il est nécessaire de travailler avec une cellule infrarouge dont le trajet optique est de 10 cm.

Cette cellule est en inox.

- Principales impuretés

Le fabricant de ce gaz donne des impuretés de l'ordre de 2300.10⁻⁶ mol/mol au maximum.

Les composés présents sont principalement du NO₂ et du N₂O.

Résultats :

<u>Impuretés</u>	<u>Concentration mesurée</u> 10 ⁻⁶ mol/mol	<u>Concentration maximum donnée par le fabricant</u> 10 ⁻⁶ mol/mol
NO2	870	<1140
N2O	1100	<1160

Il est désormais possible de déterminer la pureté du NO afin de limiter les incertitudes sur la fabrication des étalons de références nationaux.

3.3. Impuretés dans le mélange NO/N₂

Les étalons de référence nationaux utilisés en monoxyde d'azote sont des mélanges gravimétriques fabriqués à partir de NO pur.

La fabrication gravimétrique d'un mélange de NO dans N₂ à $10 \cdot 10^{-6}$ mol/mol peut entraîner la transformation d'une partie du NO en NO₂.

Il convient de mesurer après fabrication de ce mélange la concentration en NO₂ afin de valider ou non le mélange préparé.

La concentration en NO₂ dans du NO pur étant de l'ordre de $900 \cdot 10^{-6}$ mol/mol, un mélange à $10 \cdot 10^{-6}$ mol/mol doit en contenir $9 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Les essais réalisés avec plusieurs mélanges de NO/N₂ à $10 \cdot 10^{-6}$ mol/mol ont montré la bonne concordance des concentrations en NO₂.

La préparation des mélanges NO gravimétriques de référence est donc validée.

Cette procédure sera généralisée à tous les mélanges de NO préparés par voie gravimétrique et étendue à d'autres mélanges comme ceux contenant du monoxyde de carbone.

4. Conclusion

Le système infrarouge à transformée de Fourier associé à des cellules de différents trajets optiques, permet de quantifier des impuretés allant de quelques $1000 \cdot 10^{-6}$ mol/mol jusqu'à des concentrations de quelques 10^{-9} mol/mol.

La pureté des gaz utilisée pour la fabrication des mélanges de référence peut être quantifiée ainsi que les impuretés présentes après préparation de ces mélanges.

Des améliorations doivent être effectuées sur la limite de détection de certains composés ainsi que sur les problèmes d'adsorptions.

D'autres matériaux ou traitements spécifiques pourront être envisagés ainsi qu'une préconcentration des molécules avant analyse.