

# L'Analyse des gaz à l'aide du grisomètre interférentiel (\*)

par W. KINDER

Le grisomètre interférentiel est destiné en tout premier lieu au dosage du méthane dans l'air des galeries de mines. On se demande souvent si cet instrument, léger et maniable, ne pourrait pas être également employé pour le dosage d'autres gaz. C'est ainsi que l'on pourrait envisager de déterminer, dans l'air des galeries de mines, non seulement la teneur en méthane, mais également, lorsqu'il se produit d'importants dégagements de gaz carbonique, la teneur approximative en CO<sub>2</sub>.

Il y a toute une série de contrôles que l'on peut effectuer dans des conditions satisfaisantes à l'aide du grisomètre. Il faut toutefois ne pas perdre de vue que la précision et le champ de mesure de ce petit appareil font l'objet de certaines limitations.

Pour employer avec succès le grisomètre interférentiel, pour l'exécution des mesures du genre de celles qui sont indiquées ci-dessus, il est essentiel que les mélanges gazeux à contrôler soient des « mélanges binaires » dont les constituants sont déjà connus qualitativement. C'est seulement dans cette condition qu'il est possible de procéder à un dosage précis avec un tel appareil interférométrique. En effet, comme dans tout interféromètre, la lumière qui

phénomène d'interférence à observer (bandes d'interférence). Ce processus est représenté schématiquement à la figure 1.

Si l'on interpose maintenant une chambre à gaz à deux compartiments, dont les extrémités sont obturées par des plaques de verre (c), dans le trajet des rayons lumineux, de telle sorte que le faisceau de mesure traverse l'une des chambres et que le faisceau de comparaison passe dans l'autre, ainsi que l'indique la figure 2, le dispositif ainsi réalisé

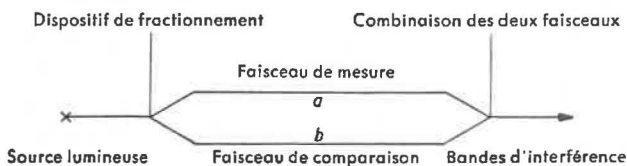


Fig. 1. — Principe du fractionnement des rayons lumineux dans un interféromètre.

émane de la source lumineuse et qui pénètre dans l'appareil est divisée en deux « fractions cohérentes » (a) et (b). La fraction (a) constitue un faisceau de mesure, tandis que la fraction (b) représente un faisceau de comparaison. Ces deux fractions sont ultérieurement réunies, ce qui donne naissance au

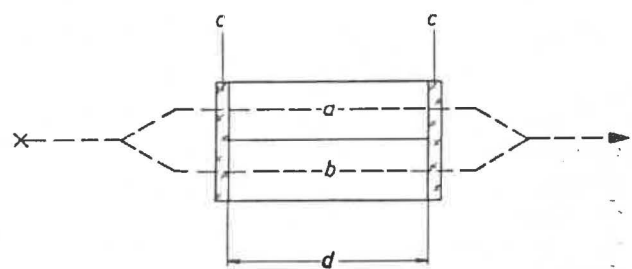


Fig. 2. — Schéma de la disposition à deux chambres.

constitue un interféromètre à gaz. Si l'on remplit la chambre a avec le gaz à contrôler et la chambre b avec le gaz-témoin (ou inversement), les bandes d'interférence subissent un déplacement latéral d'autant plus grand que les indices de réfraction des gaz qui remplissent les deux chambres sont plus différents l'un de l'autre. Ce déplacement des bandes d'interférence, immédiatement accessible à la mesure, est directement proportionnel à la différence des indices de réfraction entre les deux gaz. Si avec une chambre de longueur d, le déplacement des bandes d'interférence de longueur d'onde λ atteint la valeur h, nous avons pour la différence des indices de réfraction :

$$n_a - n_b = h \times \frac{\lambda}{d} \quad (1)$$

Dans cette relation, les indices de réfraction sont désignés par n<sub>a</sub> pour le gaz qui occupe la chambre de mesure a et par n<sub>b</sub> pour le gaz qui occupe la

(\*) Texte extrait du Bulletin Technique Zeiss n° 19 du 15 janvier 1956.

chambre de comparaison *b*. Ainsi qu'il résulte de la formule ci-dessus, c'est la différence des indices de réfraction entre les gaz des deux chambres qui est mesurée dans l'interféromètre (fig. 3).

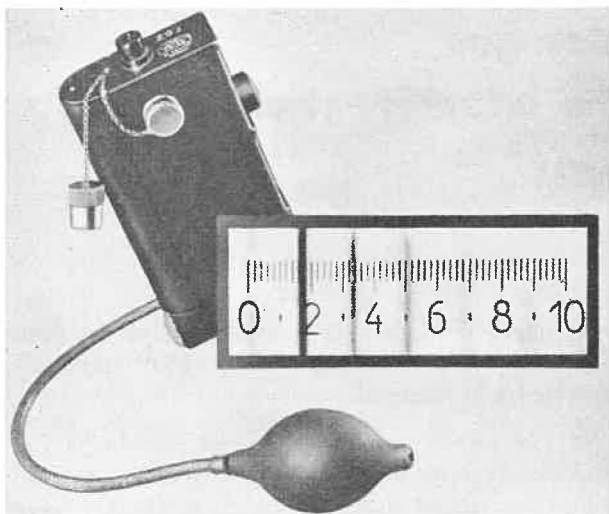


Fig. 3. — Grisoumètre interférentiel avec poire (sans étui). Lorsqu'on observe dans l'oculaire, on aperçoit l'échelle avec les bandes d'interférence. La bande de zéro qui est utilisée pour la mesure se détache nettement des autres.

#### L'analyse ne peut porter que sur des mélanges binaires de constituants connus.

L'interféromètre ne peut pas déterminer si une différence donnée et mesurée entre les indices de réfraction résulte de la présence en faible proportion d'un gaz à indice de réfraction faible. C'est ainsi que l'addition à l'air d'une proportion de 1 % CO<sub>2</sub> donne la même différence entre les indices de réfraction que l'addition à l'air d'une proportion d'environ 3,7 % CO. On obtient enfin d'autres valeurs, lorsque l'on ajoute au gaz ci-dessus non pas de l'air ambiant normal, mais une certaine proportion d'oxygène pur. Dans ces conditions, la même différence entre les indices de réfraction, qui correspondait antérieurement à une teneur de 1 % CO<sub>2</sub> dans l'air, ferait conclure à une teneur de 0,88 % CO<sub>2</sub> ou de 2,4 % CO dans l'oxygène. Ceci montre que, pour que les résultats de l'analyse soient absolument exacts et précis, il importe essentiellement de savoir quels sont les gaz qui font l'objet de la mesure. Lorsqu'il s'agit de mélanges gazeux qui comportent plusieurs constituants, il importe que la teneur ne varie que pour l'un de ces constituants ; il faut en outre savoir de quels constituants il s'agit effectivement, si l'on veut obtenir des résultats explicites. En effet, un mélange constitué par exemple par de l'air et par les deux gaz CO<sub>2</sub> et CO donne la même différence entre les indices de réfraction pour les teneurs de 1 % CO<sub>2</sub> et 3,7 % CO et pour les teneurs de 1,6 % CO<sub>2</sub> et 1,5 % CO. Il

est par contre indifférent que l'un des constituants, l'air par exemple, soit à son tour composé de plusieurs éléments différents, sous la condition expresse que les proportions en pourcentage de ces divers éléments soient exactement connues et qu'elles ne subissent aucune modification.

#### Agents spécifiques d'absorption pour mélanges gazeux à plusieurs constituants.

Il faut toutefois noter que l'interféromètre à gaz peut encore être employé avec succès pour l'analyse de mélanges gazeux comportant plusieurs constituants en pourcentages variables, lorsque l'on dispose d'agents spécifiques d'absorption pour ces différents constituants. Dans ce cas, il faut faire passer tout d'abord le mélange gazeux complet dans la chambre de mesure et mesurer la déviation de l'interféromètre. Il faut ensuite faire passer le mé-

TABLEAU I.

Indices de réfraction  $(n - 1) \cdot 10^6$   
d'un certain nombre de gaz pour  
 $\lambda_e = 0,5461 \mu$ , à 0° C et sous 760 mm Hg

Gaz		Indice de réfraction
Argon	Ar	283.14
Acide chlorhydrique	HCl	448.0
Hélium	He	34.907
Bioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	450.62
Oxyde de carbone	CO	336.04
Air sec exempt de CO <sub>2</sub>		293.24
Crypton	Kr	429.76
Néon	Ne	67.250
Ozone	O <sub>3</sub>	520.00
Oxygène	O <sub>2</sub>	271.54
Anhydride sulfureux	SO <sub>2</sub>	674.58
Sulfure de carbone	CS <sub>2</sub>	1500
Protoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O	510.00
Azote	N <sub>2</sub>	299.14
Vapeur d'eau	H <sub>2</sub> O	252.70
Hydrogène	H <sub>2</sub>	140.18
Xénon	X	706.03
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	770.46
Ether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1550
Alcool éthylique	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	874
Ethylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	719.78
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	1099.0
Acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	599.4
$\alpha$ -butylène	<i>a</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1370.37
iso-butylène	iso-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1379.64
Méthane	CH <sub>4</sub>	441.50
Butane normal	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1390.07
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1080.79
Propylène	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1057.06

lange à travers un agent spécifique d'absorption qui sépare complètement et retient l'un des constituants du mélange, sans exercer aucune influence sur les autres ; après avoir fait passer à nouveau le reste du mélange dans la chambre de mesure, il faut procéder à une nouvelle lecture de la déviation de l'interféromètre. Le même processus peut être répété s'il subsiste encore dans le mélange gazeux des constituants en proportions variables. Il existe toutefois une difficulté qui provient du fait qu'en chimie nous ne connaissons des agents d'absorption exerçant une action effectivement spécifique que pour quelques gaz seulement. D'autre part, la détermination est plus difficile lorsque les constituants qui doivent être éliminés par absorption représentent des pourcentages élevés du mélange total.

#### Dosage simultané de $\text{CH}_4$ et $\text{CO}_2$ dans l'air.

Le procédé ci-dessus peut toutefois être appliqué dans d'excellentes conditions au cas simple suivant. Considérons un mélange constitué par de l'air normal, par du méthane et aussi par une proportion appréciable de bioxyde de carbone ; un tel mélange se rencontre dans de nombreuses mines de houille. Si l'on se propose de déterminer les pourcentages de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  dans ce mélange, les mesures peuvent être effectuées très simplement au grisoumètre interférentiel. A cet effet, faire passer tout d'abord le mélange complet dans un récipient rempli de chlorure de calcium, en vue de l'absorption de la vapeur d'eau ; envoyer ensuite le mélange dans la chambre de mesure de l'interféromètre et procéder à la première lecture. Prélever un nouvel échantillon, en éliminer également la vapeur d'eau, puis le faire passer dans un récipient rempli de chlorure de calcium et de chaux sodée, en vue de l'absorption du bioxyde de carbone et procéder à la deuxième lecture. Etant donné que les indices de réfraction de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  diffèrent très peu l'un de l'autre, la première lecture sur l'échelle du méthane donne la somme des teneurs en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$ , tandis que la deuxième lecture indique la teneur en  $\text{CH}_4$  seul. La différence représente la teneur en  $\text{CO}_2$ . Pour tenir compte de la faible différence entre les indices de réfraction du bioxyde de carbone et du méthane, réduire la teneur en  $\text{CH}_4$  ainsi trouvée du  $1/20$  de la valeur calculée. Considérons un exemple pratique. La première lecture a donné 5,0 % et la deuxième lecture a été de 1,0 %. L'échantillon contient donc 1,0 %  $\text{CH}_4$  et environ 5 % — 1 % = 4 %  $\text{CO}_2$ . Pour obtenir un résultat précis, réduire cette valeur de  $1/20$  de la valeur calculée, c'est-à-dire de 0,2 %. Les teneurs effectives sont ainsi de 1,0 %  $\text{CH}_4$  et de 3,8 %  $\text{CO}_2$ . Ce dosage peut être aisément effectué même en galerie, en employant, pour l'absorption de la vapeur d'eau, un récipient supplémentaire que l'on fixe sur la courroie de l'appareil.

#### Mélanges complexes de dosage difficile.

Pour être complets, nous devons encore signaler ici une autre possibilité qui porte sur l'analyse de mélanges complexes à l'aide de l'interféromètre. Si l'on doit, par exemple, analyser un mélange de trois constituants sans que l'on dispose d'un agent spécifique d'absorption pour l'un de ces constituants, on pourra procéder à la détermination interférométrique qui, dans ce cas, ne donne que l'indice de réfraction du mélange complet, puis recourir à d'autres méthodes de mesure, telles que par exemple la détermination de la densité, de la conductibilité calorifique, etc. Nous laisserons toutefois de côté cette possibilité, dont l'application constitue plutôt un cas particulier.

#### Étalonnage expérimental.

Ainsi qu'il a déjà été exposé, l'interféromètre à gaz permet de mesurer la différence entre les indices de réfraction des gaz qui remplissent les deux chambres, d'après la formule (1). L'étalonnage pour le gaz particulier à doser peut être aisément effectué par le calcul, si l'on connaît les indices de réfraction des deux gaz purs qui correspondent aux constituants du mélange. Si toutefois l'on ne connaît pas ces indices, on peut néanmoins opérer avec succès en procédant à un étalonnage empirique. A cet effet, préparer un mélange de composition exactement connue tant qualitativement que quantitativement, puis déterminer les valeurs de mesures correspondantes à l'aide de l'interféromètre. Si, par exemple, il s'agit de doser de faibles proportions d'un gaz A dans un gaz B, employer de préférence le gaz B comme gaz-témoin. Faire passer dans la chambre de mesure un mélange de A et B dans les proportions connues (par exemple, 1 % A et 99 % B), puis déterminer l'indication de l'interféromètre pour ce mélange. L'étalonnage est d'autant plus précis que la composition du mélange employé à cet effet est elle-même connue avec plus de précision. Il est d'ailleurs fréquemment opportun de faire porter l'étalonnage sur un certain nombre d'échantillons et de tracer la courbe correspondante. On peut alors aisément déterminer quel pourcentage du gaz B dans le gaz A correspond à une division donnée de l'échelle de l'interféromètre. La relation est linéaire. Lorsque l'on procède à un tel étalonnage empirique avec un grisoumètre interférentiel, il ne faut pas omettre de vider et de nettoyer au préalable les récipients d'absorption que contient l'appareil. Le filtre du récipient d'absorption ne peut jouer efficacement son rôle que s'il est constitué par un tampon d'ouate propre, modérément serré.

### Étalonnage calculé pour mélanges gazeux.

Il est possible de se dispenser de l'étalonnage empirique, lorsque l'on peut trouver dans la littérature spécialisée les indices de réfraction des constituants du mélange, sous forme de résultats de mesures rigoureusement effectuées. La colonne 3 du tableau I indique de telles valeurs pour un certain nombre de gaz.

Les nombres de cette colonne représentent les indices de réfraction  $(n - 1) \cdot 10^6$  des gaz mentionnés, pour la longueur d'onde  $\lambda_e = 0,5461\mu$ , à une température de 0° C et sous une pression de 760 mm Hg. Pour étalonner le grisomètre interférentiel par le calcul, en vue du dosage d'un mélange gazeux binaire formé par les constituants A et B, prélever dans le tableau les deux valeurs  $n_A$  et  $n_B$  des indices de réfraction des gaz A et B et les introduire dans la formule (2) ci-après, qui donne directement le coefficient de conversion G pour l'échelle du méthane.

$$G = \frac{148,26}{|n_A - n_B|} \quad (2)$$

Le nombre qui figure au numérateur représente la différence des indices de réfraction entre l'air et le méthane, différence pour laquelle le grisomètre interférentiel est réglé. Les deux traits verticaux que comporte le dénominateur indiquent qu'il ne s'agit ici que de la valeur absolue de la différence ; son signe effectif ne joue aucun rôle.

TABLEAU II.

Coefficients d'étalonnage G pour le dosage d'un gaz dans l'air.

Gaz contenu dans l'air		Coefficient d'étalonnage G
Bioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	0,942
Oxyde de carbone	CO	3,46
Oxygène	O <sub>2</sub>	6,83
Azote	N <sub>2</sub>	25,1
Vapeur d'eau	H <sub>2</sub> O	3,66
Hydrogène	H <sub>2</sub>	0,969
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,311
Ether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,118
Alcool éthylique	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,255
Ethylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,348
Acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,484
Butane normal	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,135
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,188

Si l'on doit, par exemple, doser l'acétylène dans l'azote, on emploiera l'azote pur comme gaz-témoin. Le tableau I donne les valeurs  $n_A = 599,4$  et  $n_B = 299,14$  ; on a donc  $n_A - n_B = 300,3$ .

Si l'on reporte les valeurs ci-dessus dans la formule (2), on obtient pour le coefficient de conversion :

$$G = \frac{148,26}{300,3} = 0,494.$$

C'est par ce coefficient qu'il faut multiplier toutes les lectures faites sur l'échelle du méthane, pour obtenir la teneur de l'azote en acétylène. Si, par exemple, la lecture sur l'échelle du méthane donne 2,2 %, le mélange azote-acétylène contient :

$$2,2 \times 0,49 = 1,08 \text{ \% acétylène.}$$

Le tableau II donne quelques valeurs du coefficient de conversion G, pour le dosage de plusieurs gaz dans l'air. Ce tableau est basé sur la supposition qu'il s'agit, par exemple, du mélange d'un gaz A avec un air de composition normale. Dans ce cas, l'air est également employé comme gaz de comparaison.

Il faut encore attirer l'attention sur le fait que, dans le grisomètre interférentiel, il faut toujours faire passer dans la chambre médiane le mélange gazeux qui présente le plus grand indice de réfraction, afin que la bande de zéro se déplace du côté convenable.

### Influence de la température et de la pression.

Dans les mesures qui ne présentent qu'un caractère indicatif, il n'est pas nécessaire de prendre particulièrement en considération la température et la pression de l'air. Par contre, pour les mesures précises, il faut observer que le coefficient d'étalonnage non corrigé n'est valable que pour la pression et la température pour lesquelles l'échelle de méthane du grisomètre interférentiel a été étalonnée. Cette pression et cette température sont respectivement  $p_0 = 760$  mm Hg et  $t_0 = 17,5^\circ$  C. Si l'on emploie l'instrument sous une pression  $p$  et sous une température  $t$  différentes, le résultat doit être multiplié par le facteur F ci-dessous :

$$F = \frac{760}{p} \times \frac{273 + t}{273 + 17,5} = 2,62 \times \frac{273 + t}{p} \quad (3)$$

De même, dans le cas de l'étalonnage empirique, il y a lieu de tenir compte des valeurs de la pression et de la température. Si au cours de l'étalonnage, les valeurs correspondantes sont  $p_1$  et  $t_1$  et si, au cours de la mesure ultérieure, la pression et la température sont respectivement  $p_2$  et  $t_2$ , il faut multiplier le résultat obtenu par le facteur F' ci-dessous :

$$F' = \frac{p_1}{p_2} \times \frac{273 + t_2}{273 + t_1} \quad (4)$$

Dans tous les cas, la température doit être exprimée en degrés centigrades ; dans la formule (4), l'unité de pression est indifférente.

### Champ et précision de mesure.

Pour l'analyse envisagée à l'aide du grisomètre interférentiel, le choix entre les deux champs de mesure de 0 à 10 % et de 0 à 100 % dépend de la précision à réaliser et du champ de mesure dont il faut disposer. Le modèle avec champ de mesure de 10 % comporte une chambre dont la longueur efficace est  $2 \times 120 \text{ mm} = 240 \text{ mm}$ , tandis que la longueur efficace de la chambre du modèle avec champ de mesure de 100 % n'est que de 24 mm. Il en résulte que la précision de mesure du modèle de 0 à 10 % est dix fois plus grande que celle du modèle de 0 à 100 %. Par contre, le champ de mesure du premier est dix fois plus petit que celui du deuxième. Si l'on admet que, dans le dosage du méthane, la précision de mesure atteinte avec le modèle de 0 à 10 % est de  $1/2$  à 1 division de l'échelle, c'est-à-dire 0,1 à 0,2 %  $\text{CH}_4$ , la précision du modèle de 0 à 100 % sera de 1 à 2 %  $\text{CH}_4$ . C'est ce que met en évidence le tableau III.

TABLEAU III.

Dosage de  $\text{CH}_4$ 

Champ de mesure de l'appareil	Précision de la lecture
0 à 100 %	1 à 2 %
0 à 10 %	0,1 à 0,2 %

Pour obtenir les indications correspondantes pour le champ et la précision de mesure relatifs au mé-

lange de gaz que l'on doit doser, il suffit de multiplier les nombres du tableau III, qui se rapportent à  $\text{CH}_4$ , par le coefficient G correspondant. A titre d'exemple, supposons qu'il s'agisse de doser le propane dans l'air normal. Le coefficient G correspondant est calculé d'après la formule (2). Dans le cas considéré, il peut être trouvé également directement dans le tableau II, qui indique  $G = 0,188$ . Si l'on emploie le modèle de 0 à 100 %, le champ de mesure s'étend donc de 0 à 18,8 % propane dans l'air et la précision est de 0,2 à 0,4 % propane. Si d'autre part, on a recours au modèle de 0 à 10 %, le champ de mesure s'étend de 0 à 1,88 % propane et la précision atteint 0,02 à 0,04 % propane.

Dans le cas où l'on désire déterminer le champ et la précision de mesure directement à partir des différences d'indice de réfraction des gaz constituants, sans employer le coefficient G, il faut recourir au tableau IV. Ce tableau indique quelles différences d'indice de réfraction on peut couvrir avec les deux modèles de grisomètre interférentiel, ainsi que la précision avec laquelle il est possible de le faire.

TABLEAU IV.

Mesure de  $n_a - n_b$ 

Modèle d'appareil	Champ de mesure de l'appareil	Précision de mesure
0 à 100 % $\text{CH}_4$	$140 \cdot 10^{-6}$	1 — 2 . $10^{-6}$
0 à 10 % $\text{CH}_4$	$14 \cdot 10^{-6}$	0,1 — 0,2 . $10^{-6}$