



Gaz de fonctions pour l'analyse

L'analyse est l'art de décomposer un échantillon et de déterminer la qualité et la quantité de chaque composant qui en résulte

Les méthodes d'analyses trouvent leur application dans des domaines extrêmement variés. Qu'il s'agisse de surveiller la qualité des produits alimentaires, de tester des moteurs dans l'industrie automobile, de commander des processus dans l'industrie chimique ou pharmaceutique, dans la médecine, la métallurgie ou la surveillance de l'environnement, partout des méthodes d'analyse sont mises en œuvre pour commander des processus, pour garantir la qualité ou même pour prouver que l'on respecte les réglementations légales.

Analyseurs - à chaque application son propre gaz

Les méthodes utilisées sont aussi variées que les domaines d'application. En tant que sous-discipline de l'analyse minérale et organique, l'analyse des gaz a connu une évolution importante ces trente dernières années. Tandis qu'au début des années soixante-dix, les méthodes d'analyse classiques telles que la volumétrie ou la titrimétrie étaient encore courantes dans l'industrie et les chromatographes en phase gazeuse plutôt une rareté, aujourd'hui, on préfère l'analyse instrumentale. Selon l'application, différentes méthodes se sont imposées. Ainsi,

pour la surveillance de l'environnement ou pour le contrôle des processus par exemple, on utilise essentiellement la chromatographie en phase gazeuse avec des détecteurs NDIR tandis que dans la métallurgie, la spectrométrie d'absorption s'est établie. Pour le fonctionnement de beaucoup de ces procédés, il faut des gaz ultra-purs, des mélanges de gaz ainsi que des gaz d'étalonnage pour le calibrage. Souvent, les limites de détection, la précision des analyses et la fiabilité des résultats dépendent alors de la qualité des gaz utilisés. Messer offre une vaste gamme de gaz ultra-purs et de mélanges étalons à la demande afin de répondre à toutes les exigences requises. En ce qui concerne les gaz ultra-purs, on spécifie alors les impuretés néfastes typiques (souvent H₂O, O₂ et/ou N₂, hydrocarbures ainsi que CO+CO₂). Dans ce contexte, la qualité est indiquée à l'aide de la notation habituelle, par ex. hélium « 6.0 » lorsque la somme des impuretés spécifiées est inférieure à 1 vpm (voir aussi la brochure « Gaz purs »). Pour choisir le gaz approprié, la « bonne » qualité de gaz mais aussi le système d'alimentation en gaz nécessaire, il faut tenir compte de toutes les conditions marginales de l'application concernée.

Ci-après vous trouverez les méthodes d'analyse les plus répandues et leurs exigences spécifiques dans le choix des gaz de fonctions.

Chromatographie en phase gazeuse



La chromatographie en phase gazeuse permet d'analyser des mélanges de gaz ou liquides après vaporisation. Via un injecteur ou une boucle d'échantillon, la préparation d'échantillon est insérée dans une colonne de séparation. Il est véhiculé à travers toute la colonne à l'aide d'un gaz porteur. Du fait de la différence d'affinité entre la phase stationnaire de la colonne et la nature de chaque composant de l'échantillon, ils la traverseront à différentes vitesses. Afin de réduire les temps d'analyse, on utilise souvent l'hélium comme gaz vecteur, mais aussi l'azote ou l'hydrogène. La pureté nécessaire du gaz vecteur dépend alors du type et de la concentration de la substance à détecter.

Derrière la colonne de séparation, un détecteur approprié identifie et qualifie les différents composants de l'échantillon.

En principe, un détecteur à conductibilité thermique (**TCD**) peut déceler toutes les substances, mais en ce qui concerne les limites de détection, il est restreint à des plages entre ppm et %. A part le gaz vecteur d'un niveau de pureté 5.0 ou plus, il ne nécessite pas d'autres gaz auxiliaires.

Un détecteur à ionisation de flamme (**FID**) permet de déceler toutes les matières inflammables sauf l'hydrogène. Pour faire fonctionner la flamme, il lui faut de l'hydrogène 5.0 à 6.0 et de l'air dépourvu d'hydrocarbure. Dans l'industrie automobile, on utilise souvent un mélange d'hélium et d'hydrogène (60:40) à la place de l'hydrogène pur. La limite de détection pour les hydrocarbures se trouve normalement dans la partie supérieure de la plage ppb.

Le détecteur à capture d'électrons (**ECD**) destiné à détecter les combinaisons halogénées est particulièrement sensible. Nous proposons des gaz de « qualité ECD » spécialement conçu pour ce détecteur. Les impuretés d'hydrocarbures halogénées sont alors inférieures à 1 vpb. A part le gaz vecteur qui est habituellement l'hélium « ECD » ou l'azote « ECD », le fonctionnement de ce détecteur exige un « gaz de maquillage ». Ce gaz nettoie le détecteur où des impuretés peuvent venir se déposer sur sa cathode. Un mélange de 5% ou 10% de méthane dans l'argon (ECD) est régulièrement utilisé, mais l'azote de qualité ECD convient également très bien.

Détecteur	Gaz vecteurs	Gaz de fonctions	Impuretés néfastes	Puretés de gaz par plage de mesure		
				< 100 ppb	< 10 ppm	> 10 ppm
TCD	H ₂ , He, Ar, N ₂		H ₂ , O ₂		5.5	5.0
FID	H ₂ , He, N ₂	H ₂	HC, CO	6.0	5.5	5.0
		Air synth.		dépourvu d'HC		
ECD	H ₂ , He, N ₂	N ₂ , Ar/CH ₄	HCFC, SF ₆	qualité ECD		
FPD	H ₂ , He, N ₂	H ₂	HC, CO	6.0	5.5	5.0
		Air synth.		dépourvu d'HC		
HID		He	H ₂ , O ₂	7.0 - 6.0	6.0	
DID		He	H ₂ O, O ₂ , HC CO, CO ₂ , HCFC	7.0 - 6.0	6.0	6.0
AED		He		6.0	6.0	
		N ₂		6.0	5.5	
		H ₂ , O ₂		5.0	5.0	
		CH ₄		4.5	4.5	
MS		He	H ₂ O, O ₂	7.0 - 6.0	6.0	

Pour quantifier et mettre en évidence différents composés, on utilise également des détecteurs spécifiques tels que le détecteur à photométrie de flamme soufre-phosphore (**FPD**), le détecteur à photo-ionisation (**PID**), le détecteur à émission atomique (**AED**) ou le détecteur à décharge (**Discharge Ionization Detector, DID**). Le tableau résume les exigences des gaz vecteurs et des gaz de fonctions pour les différents détecteurs en fonction des plages de mesure.

Spectrométrie à émission atomique

La spectrométrie à émission atomique (**AES**) est une méthode pour analyser des échantillons contenant du métal. En rajoutant de l'énergie, les composants métalliques de l'échantillon sont ionisés et excités. Les ions excités émettent l'énergie absorbée avec une longueur d'onde spécifique à chaque métal. La force de cette émission est une mesure directe de la concentration. La méthode utilisée dépend du type d'excitation.

Lorsque l'excitation se fait dans une flamme on parle de **photométrie de flamme**. Cette méthode est souvent utilisée pour des métaux alcalins et alcalino-terreux. On travaille avec du propane 2.5 ou de l'acétylène 2.6 comme gaz combustible.

Une méthode dont le principe est similaire mais qui s'applique de manière beaucoup plus universelle est la spectrométrie **ICP (Inductive Coupled Plasma)**. Grâce à ce procédé, il est possible de détecter pratiquement tous les composés. L'induction à haute fréquence permet de créer un plasma d'argon qui transmet l'énergie sur les composants de l'échantillon.

Les émissions sont spécifiques à chaque composé et directement proportionnelles à la concentration. La pureté de l'argon utilisé est déterminante du fait que des réactions secondaires non souhaitées peuvent être engendrées même avec des concentrations de quelques ppm d'oxygène et d'humidité dans le plasma. Les différents composants peuvent alors apparaître sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes au lieu de leur forme réduite. Par conséquent, nous conseillons d'utiliser de l'argon 5.0.

La **spectrométrie d'absorption** sert également à déterminer les éléments d'alliages métalliques. Elle trouve son application dans la fabrication d'acier ou dans les processus de fonderie. Comme dans la spectrométrie ICP, une décharge électrique de gaz engendre un plasma d'argon qui ionise les composants à la surface de l'échantillon métallique. Lorsque les étincelles apparaissent, les composés entrent en phase gazeuse. La radiation émise est caractéristique pour chaque élément et de nouveau une mesure directe pour la concentration. Comme pour la méthode ICP, l'oxygène et l'humidité gênent les mesures très sensibles. Pour cette raison, nous avons spécialement développé de l'argon pour la spectrométrie avec moins d'impuretés d'oxygène et d'humidité. Il est possible d'améliorer les limites de détection si l'on utilise des cartouches Oxisorb et Hydrosorb d'épuration secondaire (voir brochure « L'épuration secondaire de gaz »). Afin de pouvoir, le cas échéant, détecter des oxydes, on peut aussi appliquer un mélange d'argon-hydrogène provoquant un effet réducteur.

*Spectrométrie d'absorption :
tâches cathodiques sur échantillons métalliques*



Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (**AAS**) est une variante de la photométrie de flamme. La radiation d'une source de lumière spectrale spécifique à chaque élément est envoyée à travers l'échantillon dissocié par voie thermique en atomes avant de mesurer la radiation affaiblie par l'absorption. L'intensité affaiblie est la mesure de la concentration de chaque métal de l'échantillon. Suivant l'excitation, on parle de différentes méthodes.



Spectromètre de masse pour l'analyse de pureté des gaz

Pour la **spectrométrie d'absorption atomique de flamme**, l'atomisation de l'échantillon se fait à l'aide d'une flamme. Un gaz combustible et un autre oxydant sont nécessaires. En général, une flamme d'acétylène (pureté 2.6) et d'air (environ 2 400 °C) suffit pour déterminer la plupart des métaux. Pour des images d'oxyde fortes, telles que le chrome ou le vanadium, on utilise souvent le protoxyde d'azote (gaz hilarant) comme oxydant. Une flamme très haute température est alors créée (environ 2 800 °C) qui peut aussi craquer les oxydes métalliques. Pour les métaux alcalins et alcalino-terreux légers, la meilleure source d'énergie est souvent une flamme « moins chaude » (environ 2 100 °C) composée d'hydrogène 5.0 et d'air.

Dans le **four en graphite**, on apporte l'énergie nécessaire (jusqu'à environ 3 000 °C) de manière électrique. On utilise l'argon (pureté 5.0) ou des mélanges d'argon et d'hydrogène comme gaz de protection afin d'éviter une oxydation de la tuyauterie en graphite.

Spectrométrie FTIR et NDIR

La **spectrométrie** dans la zone UV jusque dans la zone IR est quelquefois utilisée pour déterminer le contenu des mélanges de gaz. Les détecteurs NDIR sont particulièrement répandus pour analyser le monoxyde de carbone ou le dioxyde

de carbone dans les gaz d'échappement des automobiles. D'une manière générale, dans la **spectrométrie infra rouge**, la technique FT-IR s'est imposée, le cas échéant même avec des cellules longue distance de longueur d'onde



Spectromètre FT-IR avec cellule longue distance

variable. De nouvelles techniques dans le domaine de la spectrométrie avec des lasers variables gagnent de plus en plus de terrain sur le marché.

Parmi les cas particuliers importants figurent la méthode de **chimiluminescence** pour déterminer les oxydes d'azote NO/NO_x ainsi que la spectrométrie à émission dans la zone visible UV avec excitation plasma pour analyser la pureté des gaz réactifs.

De nos jours, l'analyse des gaz par **spectrométrie de masse** est devenue une routine, même en application standard pour surveiller par ex. des réservoirs ou des unités de séparation d'air ainsi que lors du remplissage de gaz ultra-purs. La méthode la plus répandue d'ionisation est celle par choc d'électrons ; des cas particuliers sont par exemple l'ionisation sous pression atmosphérique (angl. : Atmospheric Pressure Ionisation – APIMS) pour mesurer des ultra traces dans les gaz de très haute pureté ainsi que l'ionisation avec des plasmas couplés inductivement à laquelle on fait appel - tout comme la spectrométrie à émission – en cas d'analyse sensitive de métaux dans des gaz réactifs.

Méthode	Catégorie de gaz	Gaz
Spectrométrie à émission atomique (AES)		
Photométrie de flamme	Gaz combustible	Propane 2.5, acétylène 2.6
	Oxydant	Air synthétique
Spectrométrie ICP	Gas plasma/ gaz vecteur	Ar 5.0, Ar pour spectrométrie
Spectrométrie d'étincelles	Gaz plasma	Ar 5.0, Ar pour spectrométrie, mélanges Ar/H ₂
Spectrométrie d'absorption atomique (AAS)		
Spectrométrie d'absorption atomique de flamme	Gaz combustible	Acétylène 2.6, H ₂ 5.0
	Oxydant	Air ambient, air synth., O ₂ , N ₂ O 2.5
Spectrométrie d'absorption atomique de four en graphite	Gaz de protection	Ar supérieur 4.8, mélanges ArH ₂
Compteurs	Gaz de remplissage	5 / 10 Vol.% CH ₄ dans Ar (gaz P5 ou P10)

Mesurer la radioactivité

Des mélanges de gaz spécifiques destinés à remplir des tubes compteurs permettent de mesurer le rayonnement radioactif. Des mélanges de gaz 10 % vol. de méthane dans l'argon et 10 % vol. de dioxyde de carbone dans l'argon sont régulièrement utilisés. La pureté des gaz utilisés est primordiale pour un fonctionnement fiable des systèmes de mesure. Il ne faut notamment pas qu'ils contiennent plus que des traces minimales d'impuretés électro-négatives (par ex. des hydrocarbures halogénés).

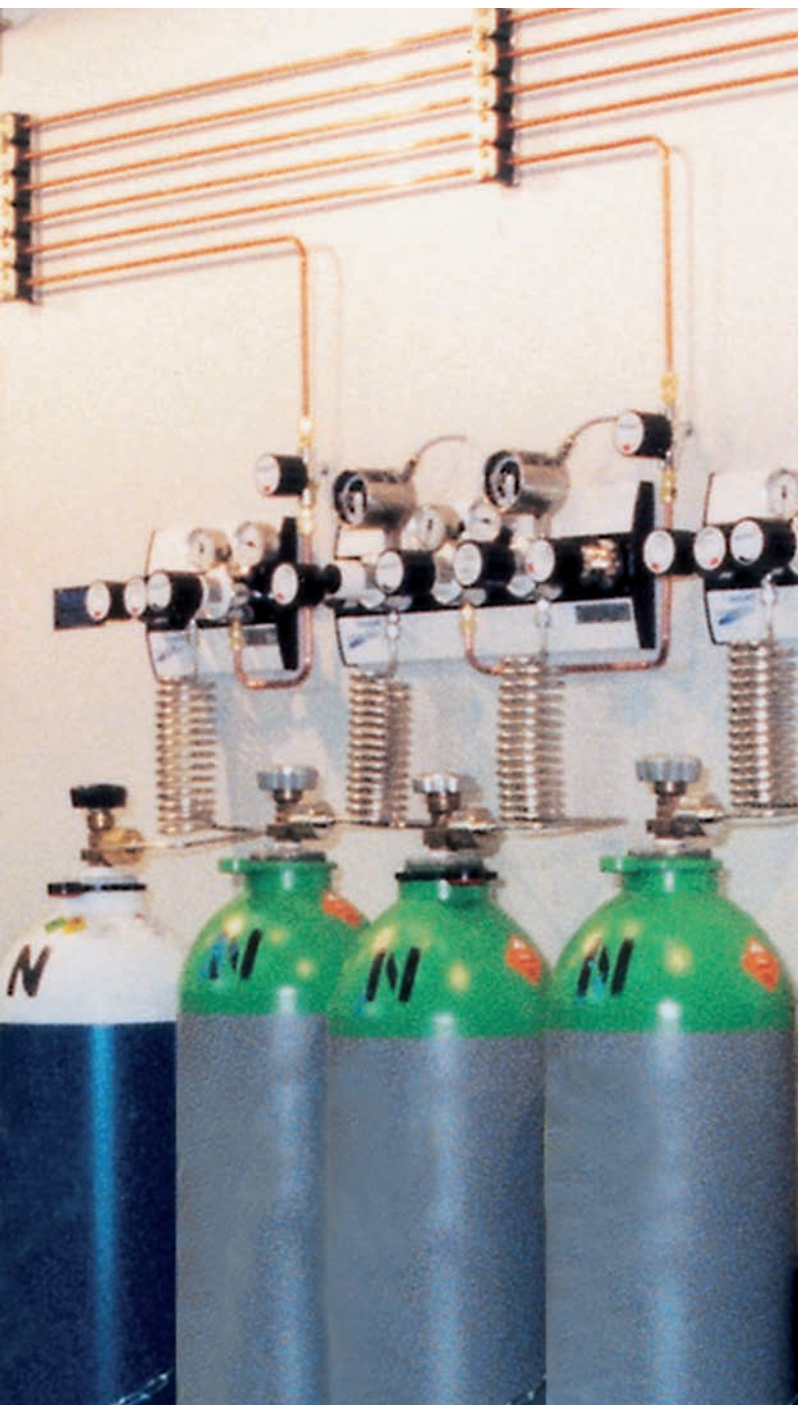
Gaz du zéro

Toutes les méthodes d'analyse sont plus ou moins sensibles aux impuretés néfastes telles que l'oxygène ou l'humidité. Mais il y a aussi d'autres sous-composants qui peuvent faire monter la ligne de base et ainsi déplacer la limite de détection. C'est pour cette raison que l'on utilise des gaz avec une pureté minimum de 5.0 (99,999 % vol.), voire 6.0 (99,9999 % vol.). Le cas échéant, il est également possible d'enlever certaines impuretés du flux gazeux au « point d'utilisation » (point of use) en appliquant des procédés d'épuration secondaire (voir brochure « L'épuration secondaire des gaz »).

Besoin supplémentaire en gaz

Dans l'analyse, à part les gaz purs et mélanges de gaz employés directement pour le fonctionnement des appareils ou des analyseurs, beaucoup d'autres gaz trouvent leur application qui ne sont pas traités en détail ici. Ainsi, certains détecteurs nécessitent par exemple un refroidissement avec de l'azote liquide, voire de l'hélium liquide (résonance magnétique nucléaire RMN), des systèmes optiques sont souvent balayés avec de l'azote pur et certains gaz sont également utilisés lors de la préparation d'échantillons. Messer vous offre non seulement des conseils pratiques compétents dans ce domaine mais aussi tous les gaz nécessaires dans la qualité « appropriée », Un exemple : pour l'extraction avec du dioxyde de carbone supercritique, nous proposons une qualité particulière CO₂ SFC avec une suppression d'hélium en option.

La plupart des méthodes d'analyses employées de nos jours sont, en principe, des méthodes comparatives. Cela signifie qu'il faut calibrer le dispositif d'analyse avant une mesure quantitative. Dans l'analyse des gaz, de manière générale, ce calibrage est réalisé en mesurant un gaz zéro ainsi qu'un ou plusieurs gaz de calibrage de composition définie. Dans nos usines de gaz spéciaux, nous vous préparons également les mélanges de gaz nécessaires à ce calibrage et ce, de manière individuelle suivant les exigences particulières désirées par nos clients (voir brochure « Mélanges de gaz »).



*Alimentation en gaz centralisée -
aussi simple qu'une prise électrique*

Mise en œuvre des gaz

Pour des raisons de sécurité et de qualité, il faut être très vigilant lors de la mise en œuvre des gaz. Seule l'utilisation d'un matériel de mise en œuvre et de tuyauteries appropriés permet de maintenir la qualité des gaz, du stockage jusqu'au point d'utilisation. Dès que c'est techniquement possible, nous vous conseillons l'installation d'une alimentation en gaz centralisée qui permet de stocker les bouteilles de gaz en dehors du laboratoire. Les gaz peuvent ensuite être distribués au laboratoire par des tuyauteries appropriées et sont disponibles comme « le courant dans une prise électrique ». Nos experts restent à votre disposition pour toute information supplémentaire à ce propos (voir aussi la brochure « Matériel de mise en œuvre et systèmes d'alimentation pour les gaz spéciaux »).

L'analyse assure la qualité

De nos jours, les méthodes d'analyse sont un élément clé au quotidien de toutes activités. La fiabilité et l'exactitude des résultats dépendent de multiples conditions extérieures. Souvent, la qualité des gaz auxiliaires et de calibrage jouent un rôle primordial. Messer propose une vaste gamme de gaz purs à ultra-purs, de mélanges de gaz étalons à la demande ainsi que de systèmes d'alimentation en gaz.

N'hésitez pas à nous contacter !

MESSER 

Messer France S.A.S.
26, rue des Frères Chausson
92601 Asnières sur Seine Cédex
Tel. +33 1 40 80 33 00
Fax +33 1 40 80 33 99
www.messer.fr
info@messer.fr

Part of the Messer World 