

I. Introduction

Les besoins en systèmes performants de détection de gaz ne cessent de croître depuis plusieurs années dans divers domaines, de la chimie analytique à la détection des fuites de gaz dans les appareils à usage domestique, par exemple. La surveillance de l'environnement, les industries agroalimentaires et pharmaceutiques, l'industrie automobile sont des secteurs qui nécessitent également la détection et l'analyse de nombreux gaz.

La mesure constitue la méthode la plus directe pour déterminer les concentrations de polluants de l'air des espaces clos. On peut la pratiquer à des fins diverses, en variant les techniques et les types d'instruments ; elle est le plus souvent assez longue et onéreuse [1].

Lorsque les habitants d'un bâtiment se plaignent sans cesse et unanimement de malaises ou de troubles de santé aigus ou chroniques, on analyse souvent l'air intérieur de ce bâtiment pour connaître les polluants en cause et leurs concentrations. Il s'agit alors de choisir les techniques de mesure, ainsi que les points et les moments de prélèvement de façon à résoudre un problème ponctuel qui se pose dans un bâtiment donné. Il est probable que ces opérations de mesure ne contribueront que d'une manière limitée à faire mieux comprendre le problème général de la pollution de l'air en espace clos.

II. Techniques de prélèvements

De nombreuses études consacrées à la mesure et au contrôle des concentrations de polluants dans l'air des espaces clos portent sur la répartition de ces polluants dans certains types de bâtiments, parfois en fonction de la présence de certaines sources.

Si, en l'occurrence, on mesure simultanément les concentrations de polluants dans l'air extérieur et les taux d'infiltration, on peut évaluer la puissance des sources contenues dans les espaces considérés. Lorsque ces mesures s'accompagnent d'observations, ces derniers servir à l'élaboration de modèles prédictifs des concentrations de polluants de l'air dans des bâtiments similaires, ou pour confirmer la justesse des modèles prédictifs construits à partir d'autres séries de données [2].

On mesure les concentrations de polluants en espace clos de trois façons :

- Par prélèvements ponctuels ;
- Par prélèvements accumulés dans le temps ;
- Par une surveillance continue en temps réel.

II.1. Prélèvements ponctuels

La façon la plus simple consiste à prélever de l'air en une fois dans un récipient, ou à faire passer un volume d'air connu à travers un matériau absorbant. Les récipients, qui doivent être imperméables au gaz recherché, peuvent se présenter sous la forme de bouteilles en matière plastique, de sachets en Mylon ou en Tedlar, ou de tubes de verre remplis d'absorbants.

II.2. Prélèvements accumulés

Il est postulé que les effets de beaucoup de polluants, y compris ceux de la masse totale des particules en suspension et ceux du radon et de ses descendants, sont proportionnels aux concentrations moyennes de ces polluants sur une longue période, et on préfère dans leur cas des techniques de mesure qui permettent de connaître aussi leur concentration accumulée avec le temps. Le plus souvent, on mesure la concentration moyenne, sur 24 heures ou davantage, des particules en suspension recueillies sur un papier filtre à travers lequel on a fait passer une quantité d'air connue.

II.3. Surveillance continue en temps réel

Les mesures en temps réel sont possibles grâce aux appareils d'analyse en continu qui peuvent déterminer, de façon spécifique, la présence d'un ou plusieurs polluants déterminés. De tels appareils existent, entre autres, pour SO₂, NO_x [NO et NO₂], O₃, CO, CO₂, particules en suspension PM₁₀ (leur dimension entre 0.1 à 10µm) et PM_{2,5} (leur dimension entre 0.1 à 2.5µm), etc. La détection, dans les appareils, est basée sur une propriété physico-chimique du polluant. Les appareils d'analyse aspirent, en continu, l'air à travers une chambre de réaction et délivrent en permanence un signal de mesure représentatif de la concentration instantanée [2].

Cependant certains appareils ne donnent qu'une valeur moyenne pour une durée minimale de quelques minutes. Dans la plage de mesure de l'appareil, le signal de mesure varie de façon linéaire avec la concentration présentée. Ce système offre des avantages évidents lorsque les concentrations de crête sont élevées, ou bien lorsque la puissance des sources ou les taux d'infiltration varient dans le temps, mais s'assortit aussi de nombreux inconvénients. Le matériel consomme beaucoup d'énergie électrique, il est encombrant et coûteux, et il exige de nombreuses manipulations. Comme la surveillance continue exige de la compétence et du soin, qu'elle est encombrante et coûteuse, elle ne sert en général qu'à la recherche [2].

II.4. Exemples de méthodes de prélèvement

II.4.1. Sacs d'échantillonnage

Les sacs d'échantillonnage servent à recueillir certains gaz. Les phénomènes de diffusion à travers les parois et d'adsorption sur les parois du sac influencent le choix des matériaux pour un composé donné et la durée de conservation de l'échantillon. Ils sont fabriqués de différents matériaux polymérisés et sont disponibles en différents volumes.

Les prélèvements s'effectuent dans des sacs aluminés 5 couches de 2 ou 5 litres. Cependant, dû à la diffusion ou la stabilité de certains gaz réactifs, ce type de sac d'échantillonnage n'est pas recommandé notamment pour le sulfure d'hydrogène (H_2S), le dioxyde de soufre (SO_2) et le dioxyde d'azote (NO_2) [3].



Figure 1.1 : Sac d'échantillonnage

II.4.2. Tubes adsorbants

Les tubes adsorbants sont utilisés pour prélever des échantillons sous forme de gaz et de vapeurs tels les vapeurs de solvants, certains gaz et acides. Ce sont des tubes de verre contenant deux sections d'adsorbant. Ces tubes peuvent contenir du charbon actif, du gel de silice ou certains polymères.

L'analyse individuelle de chacune des sections permet de vérifier l'efficacité d'adsorption du milieu collecteur. On considère l'échantillonnage comme acceptable si moins de 10% du produit se retrouve dans la seconde section. Si plus de 25% du produit s'y retrouve, il y a probablement eu une perte et les résultats expriment alors une concentration minimale. Cette règle peut toutefois varier lorsque plus d'une substance pénètre dans le tube, favorisant ainsi un phénomène de compétition pour les sites d'adsorption [3].



Figure 1.2 : Tube adsorbant

II.4.3. Piégeage par absorption

Lorsque la pollution ambiante est complexe, il est souvent intéressant de grouper les composés à analyser par famille de produits. Si, en outre, une concentration préalable est nécessaire car la pollution est trop diluée, alors, le piégeage par absorption est tout à fait adapté. Le principe est de fixer sélectivement le constituant à doser sous la forme d'une solution ou d'un précipité que l'on analysera.

Le piégeage par absorption implique donc une dissolution dans un milieu absorbant, suivie d'une réaction chimique entre ce milieu et le composé recherché. Il en résulte la formation d'un composé stable et non volatil, comme un précipité caractéristique, qu'il est alors possible de doser facilement [4].

L'air à analyser passe par barbotage dans un ou plusieurs flacons laveurs (en série), de 100 à 200 ml et contenant une solution chimique (figure 1.3).

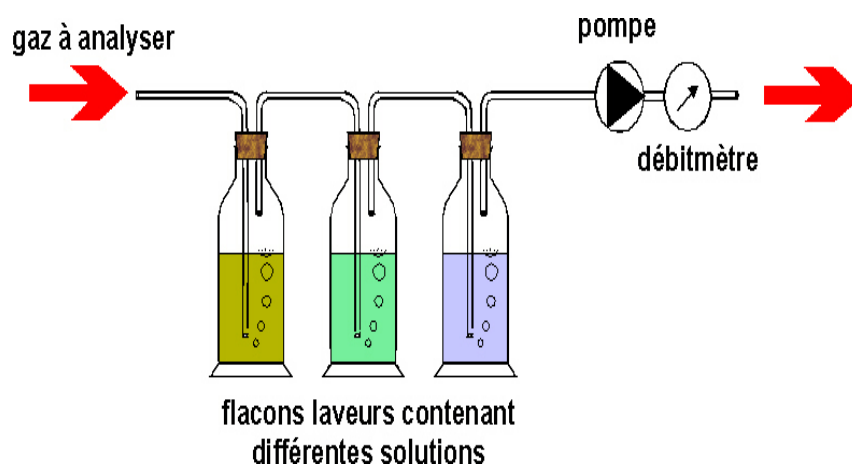


Figure 1.3 : Schéma de principe d'un dispositif de piégeage par absorption [4].

Cette méthode est particulièrement utilisée pour la mesure des aldéhydes, comme le formaldéhyde, qui sont piégés par réaction avec la DNPH (dinitrophénylhydrazine) en solution acétonitrile pour former des hydrazones facilement séparables par chromatographie en phase liquide et détectées par absorption UV grâce à la présence d'un noyau aromatique dans la molécule.

II.4.4. Prélèvement de poussières

Les diamètres maximum de particules correspondants sont 100 μm , 25 μm et 10 μm (PM_{10}).

Les méthodes de prélèvement dépendent du type de poussières que l'on désire examiner.

Dans la majorité des cas cependant, la poussière est collectée par passage de l'air ambiant à travers des filtres de porosité sélectionnée. Les matériaux employés généralement dans les filtres incluent les fibres de verre ou de quartz, la cellulose ("papier"), les membranes organiques ou la mousse de polyuréthane, chacune de ces matières pouvant servir à réaliser des filtres de diverses porosités [4].

Les échantillonneurs d'air généralement utilisés dans les bâtiments prélèvent durant quelques heures (4 à 24 h) les poussières présentes dans une quantité d'air allant de 0,1 à 10 m³.

L'extraction des poussières est aussi réalisée par un cyclone qui minimise les turbulences et les pertes de charge. Même si une certaine proportion des gaz et des odeurs est liée aux poussières, on peut également en retrouver sous forme non liée dans l'air des bâtiments [5].



Figure 1.4 : Étalonnage avec un cyclone

II.4.5. Préparation des échantillons solides

Les échantillons de matériau (cuir, bois, moquette, ...) et susceptibles de contenir des polluants (pesticides par exemple), doivent être préparés pour l'analyse. La préparation comporte en général une première opération, qui consiste à broyer ou à fractionner l'échantillon. L'échantillon subit ensuite un processus d'extraction par solvant [4].

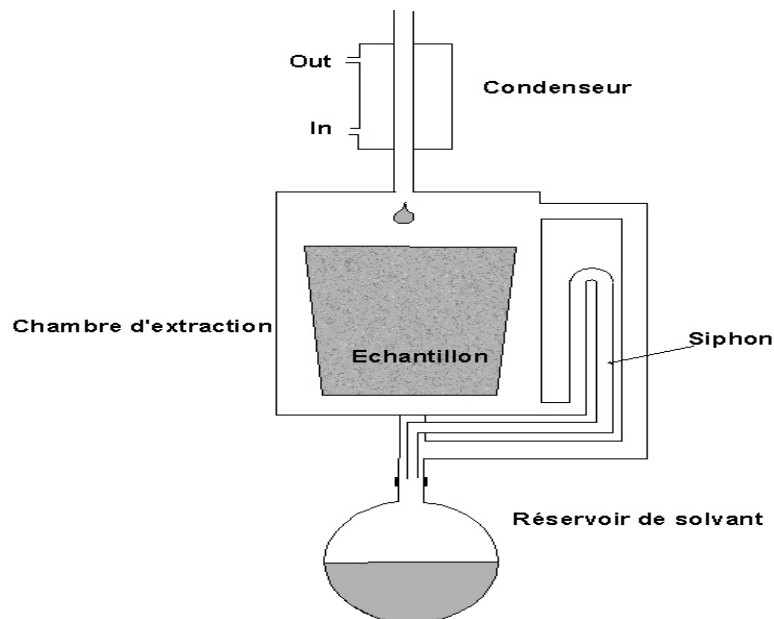


Figure 1.5 : Extracteur Soxhlet [4].

III. Méthodes d'analyse en laboratoire

L'analyse des gaz remonte à l'an 1777, année où Lavoisier montra que l'air était composé d'au moins deux gaz dont l'un (l'oxygène) est essentiel pour la combustion et la respiration et l'autre gaz (l'azote) est inerte. Environ deux cents ans après Lavoisier, des méthodes d'analyse de gaz performantes telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse sont apparues. Ces analyses sont précises mais elles nécessitent un appareillage relativement lourd et onéreux.

On peut classer les différents types d'analyseurs en trois catégories:

III.1. Méthodes Chromatographiques

Les méthodes chromatographiques permettent la séparation et l'identification de nombreuses substances par adsorption sur colonne ou sur papier sensible spécial, puis par élution des divers composés au moyen de solvants sélectifs. On peut ainsi séparer les constituants de mélanges complexes sans leur faire subir de modification chimique. Ces méthodes permettent de déceler très rapidement des traces d'ions minéraux ; le gain de temps est considérable par rapport aux autres techniques. La sensibilité de la chromatographie est très grande. De plus, toutes les substances peuvent être dosées [6].

III.1.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse est rapidement devenue l'une des meilleures méthodes analytiques dans le domaine scientifique, autant en recherche que dans le domaine industriel (industrie pharmaceutique, agriculture, environnement, etc.) Cette technique fut découverte en 1952 par James et Martin et a fait des progrès vertigineux, particulièrement grâce à la découverte des détecteurs ultrasensibles. Le seuil de détection de la chromatographie en phase gazeuse, de l'ordre des parties par billions, n'a pas encore été égalé. C'est également le seul type de chromatographie qui utilise un gaz comme phase mobile, ce qui nécessite un appareil spécial, appelé communément le **chromatographe à gaz**. Dépendant de la phase stationnaire, il est possible d'exploiter les phénomènes d'adsorption ou de partition en chromatographie en phase gazeuse [7].

III.1.1.1. Principe

La chromatographie est une technique de séparation des différents composés d'un mélange, basée sur leur migration différentielle au travers d'un substrat fixé dans une colonne [4].

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 [8].

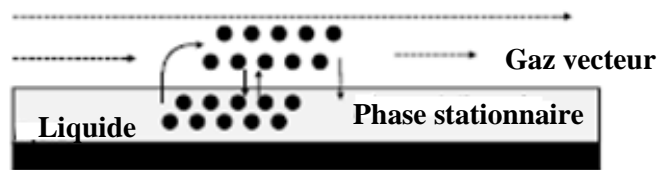


Figure 1.6 : Principe d'une colonne de partage.

En maintenant une température minimale convenable, on parvient à volatiliser la totalité des produits (appelés solutés) à l'entrée de la colonne. Ceux-ci sont obligés de parcourir la colonne par la poussée d'un gaz inerte, appelé gaz vecteur, qui constitue la "phase mobile".

Alors que la phase mobile tend donc à entraîner les espèces à séparer dans son mouvement, le remplissage de la colonne, constituant la "phase stationnaire", tend à les retarder, d'autant plus fortement que ses interactions avec les solutés sont intenses. Il en résulte que les solutés ont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celle de la phase mobile. Ils traverseront donc celle-ci en un temps plus ou moins long, selon leurs interactions propres avec le substrat : c'est l'élution des composés [4].

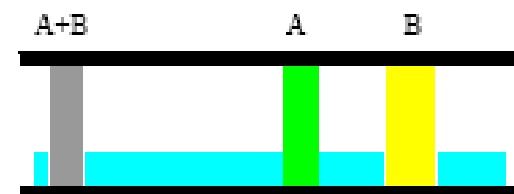


Figure 1.7 : Séparation des solutés dans la colonne [8].

A la sortie de la colonne, les composés présents dans le mélange gazeux initial sont donc séparés : chacun d'entre eux ayant parcouru la colonne avec un "temps de rétention" qui lui est propre, et qui peut donc servir à l'identifier [3] et on va obtenir un chromatogramme ayant l'aspect suivant [6] :

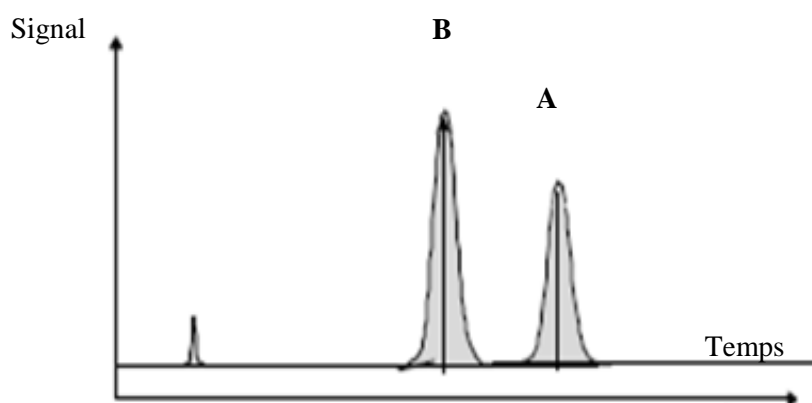


Figure 1.8 : Le chromatogramme [8].

Pour atteindre une bonne séparation des différents composés du mélange et donc une bonne détectabilité, on peut diminuer le diamètre des grains de la phase stationnaire des colonnes remplies, ou diminuer le diamètre de la colonne. On utilise ainsi à l'heure actuelle des colonnes capillaires qui permettent une très bonne séparation des pics [4].

III.1.1.2. 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.

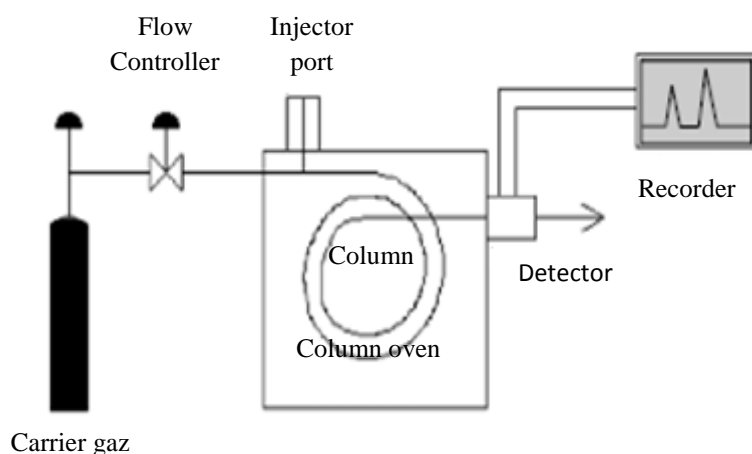


Figure 1.9 : Schéma de principe du chromatographe en phase gazeuse [9].

III.1.1.2.1. Le gaz vecteur

Le gaz porteur, est la phase mobile, dynamique de la chromatographie en phase gazeuse. C'est dans son flux que l'on injecte le mélange à analyser, et c'est lui qui le véhicule jusqu'au détecteur à travers toute la colonne. Dans la plupart des cas, il doit être inerte vis-à-vis des *solutés* et de la *phase stationnaire*. Il y a donc quatre types de gaz utilisés : Hélium, Hydrogène, Azote et Argon.

La principale propriété des gaz vecteurs est leur insolubilité dans les liquides. Leur signal électrique n'apparaîtra pas sur le chromatogramme [10].

III.1.1.2.2. Injecteur

Le mélange initial peut être sous forme gazeuse, liquide ou même solide, pourvu que, dans ces deux derniers cas, la vaporisation totale soit assurée de façon aussi instantanée que possible. Lorsque le mélange est déjà sous forme gazeuse, il peut être introduit par un système de vannes d'injection ou via une seringue à gaz. Plus fréquemment, le mélange à analyser est sous forme liquide ou en solution dans un solvant La figure suivante le représente [4].

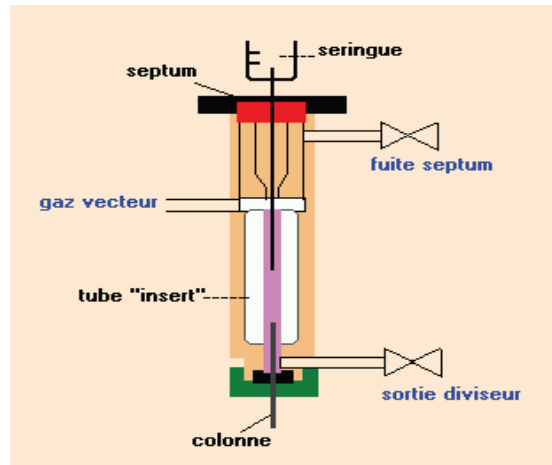


Figure 1.10 : L'injecteur diviseur [10].

III.1.1.2.3. Colonne

Deux grands types de colonnes sont employés à l'heure actuelle : les colonnes remplies et les colonnes capillaires.

Les colonnes remplies, encore utilisées pour l'analyse de gaz, sont généralement constituées d'un tube en métal de diamètre intérieur de 2 à 4 mm et de longueur 1 à 6 m, rempli d'un granulé poreux. Dans les colonnes capillaires, la phase stationnaire est déposée sous la forme d'un film régulier (d'épaisseur σ , 1 à 5 μm). Leur diamètre intérieur varie entre 0,05 et 0,06 mm pour une longueur de 10 à 100m. Les principaux avantages de telles colonnes sont : une grande efficacité, un faible débit et une faible capacité d'échantillon [10].

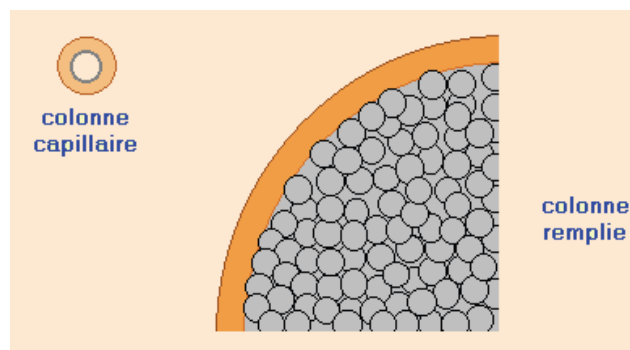


Figure 1.11 : Représentation à la même échelle des deux colonnes (capillaire et remplie) [10].

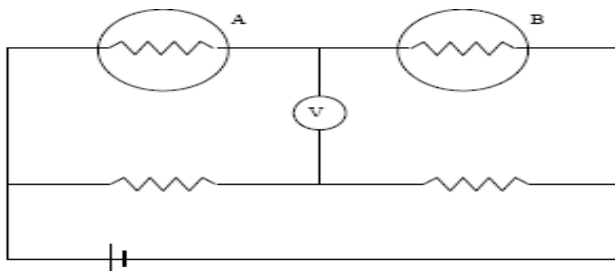
III.1.1.2.4. Détecteur

Les effluents sortant à tour de rôle de la colonne doivent être repérés et ce repère transformé en signal électrique que l'on peut enregistrer au cours du temps pour constituer le chromatogramme. C'est la fonction du détecteur [4].

III.1.1.2.4.1. Catharométrie

Le catharomètre est un appareil simple et robuste, à réponse universelle, mais relativement peu sensible [8]. Il compare en permanence la conductivité thermique (capacité à transporter la chaleur par conduction) du gaz vecteur pur et celle du gaz vecteur chargé des molécules de soluté. Comme la conductivité des gaz vecteurs utilisés dans ce cas (hydrogène ou hélium) est très élevée, la détection des composés, dont la conductivité thermique est environ 10 fois plus faible, peut être relativement performante. Le seuil de détection reste cependant élevé : de l'ordre du pour-cent [4].

L'élément sensible est incorporé dans l'une des branches d'un pont de Wheatstone. Dans l'autre branche est placé un fil absolument identique, mais qui est toujours placé dans le gaz porteur pur et dont la résistance sera donc constante; on constitue ainsi deux cellules, l'une de mesure et l'autre de référence [11]. La variation de résistance électrique R dépend de la température suivant la formule [8]: $R = R_0(1 + aT)$



V : voltmètre

B : gaz à mesurer

A : air de référence

Figure 1.12 : Principe du détecteur catharométrique [8].

III.1.1.2.4.2. Détecteur à ionisation de flamme FID

Beaucoup plus sensible que le précédent, le détecteur à ionisation de flamme (FID) est cependant moins universel, car il ne donne pas de réponse aux composés inorganiques.

Son principe est de brûler dans une flamme d'hydrogène les composés élués apportés par le gaz vecteur. Le seuil de détection peut être de l'ordre de $0,1 \text{ mg/m}^3$, mais dépend des composés analysés (beaucoup plus élevé pour le formaldéhyde par exemple) [4].

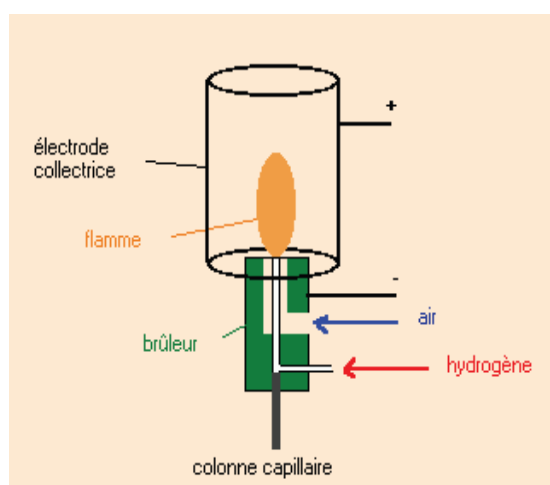


Figure 1.13 : Détecteur à ionisation de flamme [10].

III.1.1.2.4.3. Détecteur à capture d'électrons (ECD)

On crée des électrons libres grâce à une source radioactive β , telle que ^{63}Ni . Quand ce détecteur est traversé par des substances ayant une affinité pour les électrons libres, elles les capturent. Il en résulte une diminution du courant d'électrons sur une électrode de mesure.

La réponse est donc limitée aux solutés ayant des affinités pour les électrons libres, c'est-à-dire aux composés électronégatifs, comme les dérivés halogénés (basés sur le Fluor, le Chlore, le Brome, ... comme beaucoup de pesticides par exemple). La sensibilité est alors considérable.

III.1.1.2.4.4. Détecteur à photoionisation (PID)

Ce principe consiste à ioniser un composé organique par l'absorption d'énergie lumineuse. Des photons émis par une lampe ultra-violette ionisent les composés dont l'énergie requise est égale ou supérieure à leur potentiel d'ionisation [4].

Les ions produits sont dirigés sur une électrode réceptrice produisant ainsi une mesure de courant qui est comparé à une concentration de référence. Ces instruments non spécifiques sont utiles pour détecter des sources d'émission et comme outil d'exploration.

III.1.1.2.4.5. Détecteur à spectrométrie de masse (MSD)

Le couplage entre la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (GC-MS) est l'un des systèmes les plus adaptés à la séparation et l'identification exhaustive de substances organiques dans des mélanges complexes tels que les pollutions intérieures. En outre, sa sensibilité (mg/m^3) permet la détection de concentrations faibles des composés odorants [4].

III.1.2. Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC)

A l'origine, la chromatographie en phase liquide se faisait avec des colonnes en verre. Le liquide traversait la phase stationnaire par gravité ou sous faible pression. Par la suite, pour augmenter le débit, et donc réduire le temps d'analyse, des essais ont été effectués sous pression plus forte. C'est ce que l'on a appelé la Chromatographie Liquide sous Haute Pression (HPLC). Après d'autres modifications (amélioration des colonnes, ...), la technique a atteint un très haut degré de performance et de fiabilité, si bien que le P de Pression est devenu le P de Performance. Aujourd'hui, l'HPLC est la Chromatographie Liquide Haute Performance [12].

III.2. Méthodes Spectrométriques

La spectrophotométrie, basée sur l'absorption d'une certaine bande de radiations électromagnétiques dans les régions du visible, de l'ultraviolet et de l'infrarouge du spectre, est l'une des méthodes instrumentales d'analyse les plus importantes ; elle peut donc rendre service lorsqu'il s'agit d'analyser les impuretés atmosphériques. L'absorption varie avec la longueur d'onde de la radiation incidente ; les mesures doivent donc être faites en lumière monochromatique ou de spectre limité, réalisable avec des filtres spéciaux. Le faisceau émergent de la source ayant été ainsi convenablement ajusté est envoyé dans la substance à étudier ; à sa sortie, on mesure par un dispositif de détection approprié l'intensité de la radiation non absorbée [6].

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 [8].

III.2.1. Absorption du rayonnement IR

La spectrométrie infrarouge, elle, s'utilise davantage sur le gaz polluant lui-même, en mettant en évidence des spectres d'absorption correspondant aux mouvements de vibration et de rotation des molécules concernées [4].

I.3.2.1.1. 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.

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

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 [8].

III.2.2. Absorption dans le visible et l'ultraviolet

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 [8].

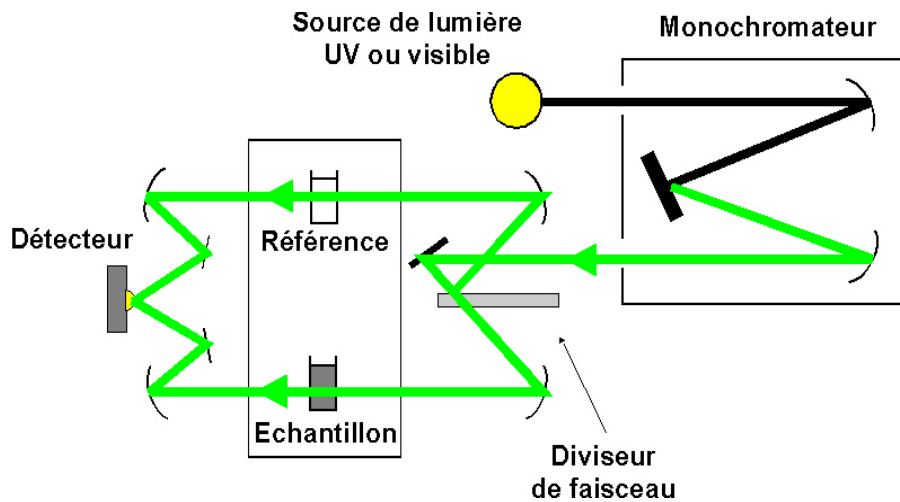


Figure 1.15 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [4].

Moyennant l'emploi de la bonne solution absorbante au moment du prélèvement du gaz polluant dans l'atmosphère intérieure, la spectrophotométrie UV/visible permet de doser un composé à des concentrations très basses (par exemple : 10 ppb pour le formaldéhyde en réaction avec la pararosaniline) [4].

III.2.3. 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.

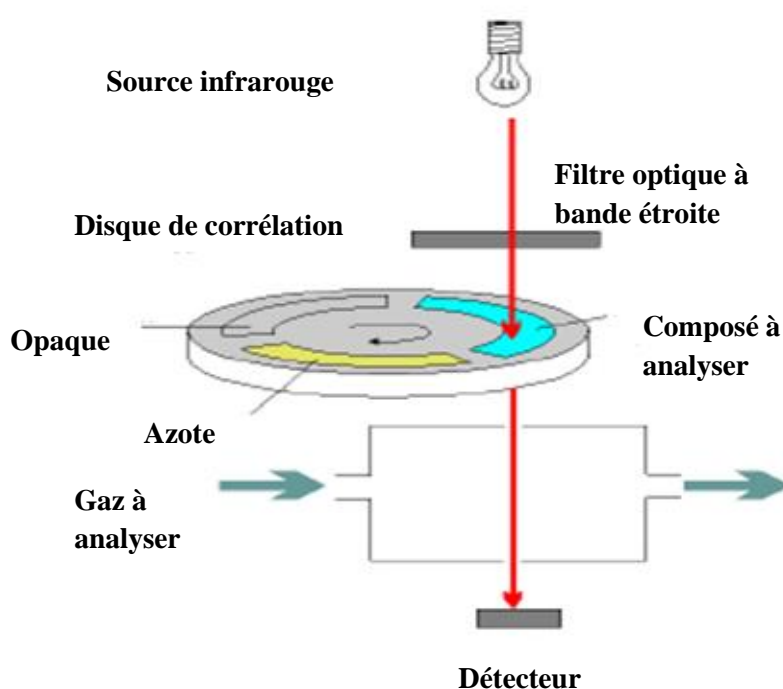


Figure 1.16 : Principe de l'analyseur infrarouge à corrélation par filtres gazeux [4].

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

- un signal zéro;
- un signal contenant seulement des informations sur les composés interférents, les radiations absorbables par le composé à doser ayant été éliminées par le disque de corrélation (cuve remplie du composé à analyser à forte concentration),
- un signal correspondant au faisceau absorbé par les composés présent dans la chambre de mesure [4].

III.2.4. 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.

III.3. Luminescence

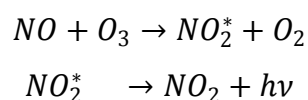
La luminescence est la propriété d'émettre sous forme de lumière une partie de l'énergie absorbée au cours d'une excitation quelconque (réaction chimique, irradiation, ...).

Ce phénomène est notamment exploité pour la détection et la mesure de concentration d'organismes vivants bioluminescents.

Dans le cadre du dosage de polluants intérieurs, les principes exploités sont la chimiluminescence, la fluorescence, ou la phosphorescence [4].

III.3.1. Chimiluminescence

C'est une méthode automatique fondée sur la réaction en phase gazeuse de l'ozone sur NO sous pression, soit réduite, soit voisine de la pression atmosphérique.



La concentration du dioxyde d'azote est déterminée indirectement en mesurant par photométrie l'intensité de la lumière produite par la réaction de l'ozone sur NO. Le dioxyde est quantitativement réduit en monoxyde au moyen d'un convertisseur avant sa réaction avec l'ozone, ce qui donne une mesure de NO + NO₂. Il suffit ensuite de déduire de ce dernier résultat la teneur en NO pour obtenir teneur en NO₂. Les deux dosages de NO et de NO + NO₂ peuvent se faire en même temps avec un appareil double, ou successivement avec un appareil unique, pourvu que l'intervalle de temps entre les deux dosages ne dépasse pas deux minutes [13].

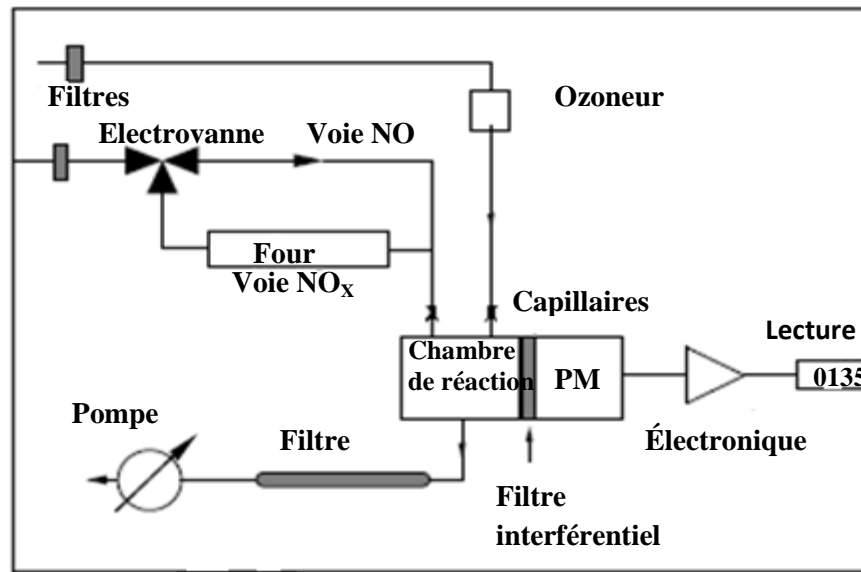


Figure 1.17: analyseur NOx à chimiluminescence.

Cette méthode convient assez bien pour mesurer des concentrations assez faibles, allant du ppb (part pour milliard) à quelques ppm (part pour million) en volume. Elle est par ailleurs très spécifique [4].

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].

III.3.2. Spectrofluorométrie

Le phénomène de luminescence peut s'observer également lorsqu'un corps réémet sous forme lumineuse de l'énergie qu'il a reçue sous forme thermique ou sous l'effet d'un rayonnement incident. C'est dans cette catégorie que l'on classe la fluorescence et la phosphorescence. Si le temps qui sépare l'irradiation de l'émission induite est inférieur à 10^{-8} s, on parle de fluorescence. Dans le cas contraire, on parle de phosphorescence. La phosphorescence est une émission lumineuse qui persiste un certain temps après l'arrêt de la stimulation. La fluorescence, au contraire, cesse aussitôt l'arrêt de la stimulation [4].

III.3.2.1. Analyseurs par fluorescence UV

Cette méthode est surtout utilisée pour le dosage de SO_2 , 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.

La molécule de SO_2 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 [8] : $\text{SO}_2 + h\nu \rightarrow \text{SO}_2^*$

Puis lors du phénomène secondaire de fluorescence UV la molécule excitée SO_2^* dissipe, en revenant à son état initial, une énergie $h\nu'$ par émission d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde λ' :

$$\text{SO}_2^* \rightarrow \text{SO}_2 + h\nu'$$

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.

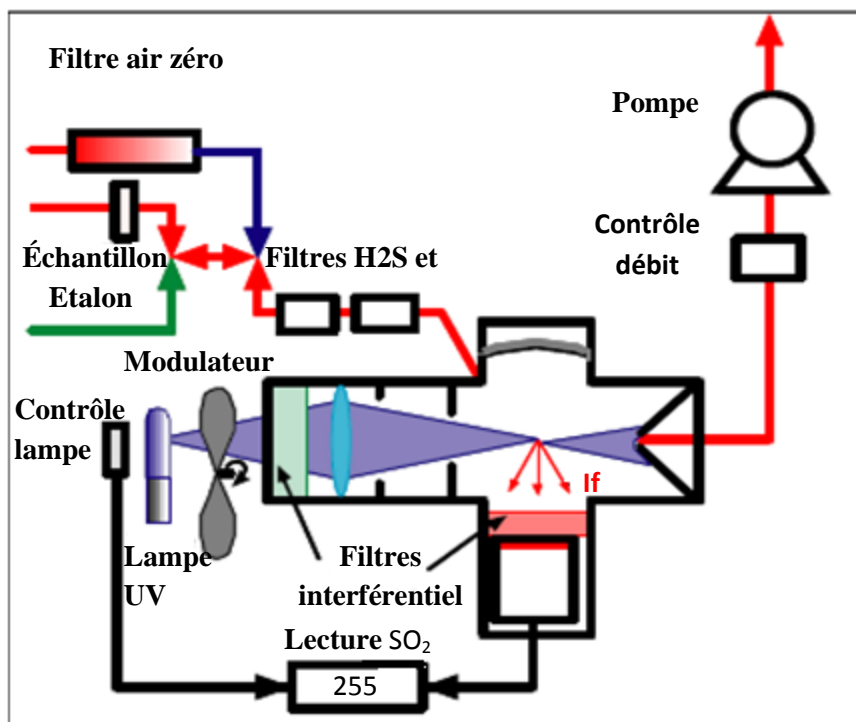


Figure 1.18 : Analyseur SO_2 à fluorescence UV [8].

III.3.3. Spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X met en œuvre un rayon X incident, d'une longueur d'onde inférieure à 1 nm, et donc de grande énergie, émis par une source radioactive.

Le détecteur du rayonnement fluorescent X est en général constitué d'un cristal plan tournant suivi d'un détecteur de photons de type proportionnel ou à scintillation.

Grâce à une préparation d'échantillons relativement simple, la fluorescence X est aujourd'hui utilisée dans des applications très diverses. Elle n'est cependant applicable que pour déterminer des éléments entre le bore ($Z=5$) et l'uranium ($Z=92$). En particulier, c'est une technique très utilisée pour l'analyse de métaux lourds, notamment dans les poussières.

III.4. Spectrométrie d'absorption atomique

Cette méthode d'analyse dite élémentaire permet de doser des éléments chimiques à l'état de traces (en très faible quantité : quelques ppm) contenus dans une solution, et de déterminer les concentrations des espèces présentes.

La spectrométrie d'absorption est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie des atomes. En effet un atome qui passe de son état (d'énergie) fondamental à un état excité quelconque absorbe un ou plusieurs photons. La fréquence ν du photon dépend de l'énergie ΔE acquise par l'atome par la relation : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck.

L'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser [14]. La spectrométrie d'absorption atomique peut être appliquée au dosage d'une trentaine d'éléments, et cela tout aussi bien au niveau des éléments majeurs ($0,1 \dots 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que d'éléments en trace ou ultratrace ($0,0001 \dots 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [4].

IV. Récapitulatif

Les caractéristiques de différentes techniques sont présentées dans le tableau suivant :

Technique utilisée	Principe	Produits détectés	Gammes de mesure	Avantages	Inconvénients
Catharomètre	Variation de la conduction thermique dans le milieu, mesurée par un fil chaud	Produit ayant une conductivité différente de celle de l'air : CH ₄ , CO ₂ , CO	De quelques % à 100% % v/v	Met en œuvre un principe physique : dérive moins dans le temps	Peu sensible ; Non spécifique ; Doit être bien compensé des variations de T.
Absorption infrarouge	Absorption par le produit à détecter d'un rayonnement IR ($\lambda \geq 800$ nm) 1 seul λ ,	par exemple alcanes (CH), CO, CO ₂ , etc	De la ppm à 100 % v/v selon appareil et réglages	Assez sélectif si domaine de λ faible . Stable dans le temps.	Peut être sensible à l'humidité, à l'empoussièrement, au dioxyde de carbone.
Absorption visible/UV ou Fluorescence	Absorption d'un rayonnement UV visible ($\lambda \leq 800$ nm)	Produits non détectés par l'IR : CO, SO ₂ , NO.	Quelques ppm ou moins	Spécifique ; Susceptible d'être miniaturisé	Onéreux et encombrant
Chimiluminescence	Emission lumineuse par un intermédiaire excité, lors d'une réaction chimique	NO, NO ₂	1 ppb	très spécifique	maintenance étalonnage délicat
Spectrométrie de masse	Des molécules sont ionisées dans une source,	Tous composés (sous forme gazeuse)	ppb à ppm	Analyse complète sélectif, sensible, quantification parfaite	Interprétation pas facile. Matériel transportable plus que portable.
Chromatographie en phase gazeuse	Séparation de Composés gazeux sur une colonne, suivie d'analyse par FID, PID etc	ous produits (selon détecteur et colonnes)	$\ll 1$ ppm à beaucoup plus selon colonne et détecteur	Sensible, spécifique, stable si correctement étalonné ;	Peu portable, réponse assez longue. nécessite plusieurs détecteurs

Tableau 1.1 : Récapitulatif des méthodes d'analyses [15].

Les instruments d'analyse sont généralement complexes, coûteux et souvent difficiles à mettre en œuvre, volumineux et tributaires de sources d'énergie relativement importantes, donc peu adaptés à l'analyse sur site. Ils ont souvent des temps de réponse longs (préparation des échantillons, étalonnage, durée de l'analyse proprement dite, sortie des données...).

En revanche, leur avantage capital, est d'obtenir une analyse complète du milieu [16].

Références

- [1] Kieu An NGO, Étude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz, Thèse de doctorat de l'université Paul Cezanne Aix-Marseille III, juin 2006
- [2] Organisation mondiale de la sante, Les expositions aux polluants de l'air des espaces clos et leurs effets sur la santé, Nordlingen, 8-11 juin 1982
- [3] Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail, Québec mars 2005
- [4] Dr. Martyna Kuske, Dr Jacques Nicolas, Les pollutions dans l'air à l'intérieur des bâtiments, Diagnostic Incidences sur la santé
- [5] Roch Joncas, Stéphane Godbout, Etat de la recherche et du développement sur les concepts de bâtiments porcins réduisant les odeurs, Avril 2002
- [6] F. Cambi, Méthodes et instruments d'échantillonnage et d'analyse dans l'étude de la pollution
- [7] R. Salghi, Analyses physicochimiques II : chromatographie, ENSA Agadir de l'air, Milan(Italie)
- [8] Ecole des Mines de Saint-Etienne, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : analyse des gaz
- [9] Jon Wilson, Handbook: sensor technology
- [10] Priscilla Brunetto, Chromatographie en Phase Gazeuse GC / GC-MS, 2007
- [11] Edith Antonot, Robert Marchal, Chromatographie, Lycée Louis Vincent - METZ 26 et 28 Janvier 1998
- [12] Professeur Jean-Louis CUQ, Chromatographie liquide, Université Montpellier 2
- [13] Organisation mondiale de la sante, Choix de méthodes pour la mesure des polluants de l'air, 1976, WHO Offset Publication N° 24
- [14] Folco Laverdière, Anja Holstein, Laurent Thiebaut, Robert Mallee, Guillaume Gravejat, Benjamin Desclozeaux Dossier Couplage, 1999
- [15] I. ZDANEVITCH Veille, technologique capteurs de gaz, INERIS DRC - 00-23446-AIRE - rap567-3.doc-IZd, Décembre 2000
- [16] Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Paul Clechet, Capteurs chimiques et biochimiques, 12/01/2009 ; Club Microcapteurs Chimiques (CMC2) Ingénierie et Fonctionnalisation des Surfaces (UMR 5621) de l'École Centrale de Lyon