

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR

RUFIN DJAOZANDRY
(B. Sc., PHYSIQUE)

DÉTECTION DE FAIBLES QUANTITÉS DE CONTAMINANT EN PHASE
GAZEUSE DANS UN GAZ PAR LA MÉTHODE OPTIQUE DIFFÉRENTIELLE

DÉCEMBRE 1997

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

“La nature est d'une épargne extraordinaire; tout ce qu'elle pourra faire d'une manière qui lui coûtera un peu moins, quand ce moins ne serait presque rien, soyez sûr qu'elle ne le fera que de cette manière-là […].
La magnificence est dans le dessein, et l'épargne dans l'exécution.”

Fontenelle, *Entretiens sur la pluralité des Mondes*, Paris, 1686.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'égard de mon Directeur de mémoire, le Docteur Jean-Marie St-Arnaud, professeur au Département de Physique de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour son dévouement et pour m'avoir aidé à organiser et à gérer efficacement le cheminement de ce projet de recherche et la rédaction de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au Docteur Tapan K. Bose, Directeur de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène et professeur au Département de Physique de l'Université du Québec à Trois-Rivières qui m'a apporté une attention inestimable et un soutien financier indispensable.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à mon co-directeur le Docteur Michel F. Fréchette pour les discussions qui m'ont aidé à clarifier des aspects de ce travail. De plus, je suis très reconnaissant envers la compagnie Hydro-Québec pour son support financier du projet et pour m'avoir permis de travailler sur ce sujet.

Je remercie les professeurs du Département de Physique pour l'enseignement qu'ils m'ont prodigué, notamment le Docteur Jacques Goyette, pour ses conseils judicieux.

Je désire aussi exprimer ma reconnaissance aux membres de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène pour leur bienveillance et leur collaboration dans la réalisation de mon travail, en particulier, Messieurs Richard Okambawa et Ahmed Hourri pour m'avoir initié aux méthodes diélectrique et hygrométrique, Monsieur Jean Hamelin pour son aide en informatique et Monsieur Jean-François Rouleau pour sa collaboration dans l'avancement de certaines phases de ce projet.

Mes sincères remerciements au personnel de l'atelier mécanique de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour leur contribution précieuse à la réalisation de certaines parties de notre montage.

Finalement, je désire souligner toute ma gratitude à mon épouse Nicole pour sa patience et son soutien extraordinaire ainsi que toute ma reconnaissance pour l'appui infatiguable de mes parents, tout au long de mes études.

Résumé

Une nouvelle méthode optique différentielle a été développée dans le but de détecter de faibles quantités de contaminants en phase gazeuse dans un gaz. Basée sur des mesures comparatives simultanées entre l'indice de réfraction d'un gaz pur servant de référence et l'indice de réfraction d'un échantillon contaminé, cette nouvelle technique interférométrique différentielle opère dans la bande visible à une longueur d'onde de 632.9 nm et permet de détecter des quantités (x) de contaminants de l'ordre du ppmv (parties par million par volume), à basse pression et le long d'un isotherme.

Une étude de faisabilité effectuée sur des échantillons d'hexafluorure de soufre en phase gazeuse contaminé par 0.49% et 10.5% de dioxyde de carbone a été réalisée avec succès et montre que les quantités mesurées concordent bien avec les valeurs certifiées par le fournisseur Air Liquide, avec un écart relatif maximal de 4.08%, l'incertitude expérimentale sur x étant inférieure à 3.92%.

Les mesures réalisées sur les échantillons d'hexafluorure de soufre humide montrent que les valeurs de la quantité de vapeur d'eau se comparent bien aux valeurs mesurées à l'aide des méthodes diélectrique et hygrométrique, à l'intérieur de leurs limites d'incertitude. Avec une longueur optique de (190.285 ± 0.005) mm, la fraction molaire minimale de vapeur d'eau mesurée dans l'hexafluorure de soufre est 350 ppmv avec une incertitude expérimentale égale à 11%.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGE
REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
INTRODUCTION	1

CHAPÎTRE I: THÉORIE

I. 1 Indice de réfraction.....	3
I. 2 Équation d'état d'un gaz.....	3
I. 3 Coefficients du viriel de l'indice de réfraction.....	4
I. 4 Coefficients du viriel de la permittivité.....	5
I. 5 Paramétrage polynômial des relations de Lorentz-Lorenz et de Clausius-Mossotti	6
I. 6 Coefficients du viriel et indice de réfraction des mélanges gazeux homogènes	6

CHAPÎTRE II: PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

II. 1 Assainissement du montage optique différentiel	8
II. 2 Méthode optique différentielle	10
II. 2. 1 Procédure expérimentale.....	10
II. 2. 2 Principe de détection.....	11
II. 3 Banc d'hygrométrie.....	13
II. 4 Méthode diélectrique.....	19
II. 5 Correction pour l'effet de la pression sur la capacité géométrique de la cellule diélectrique	19
II. 6 Déformation de la cellule optique	20
II. 6. 1 Déformation mécanique de la cellule optique	20

PAGE	
II. 6. 2 Déformation thermique de la cellule optique	21
 CHAPITRE III: DESCRIPTION DES ÉLÉMENTS DES DIFFÉRENTS MONTAGES	
III. 1. Interféromètre à laser	22
III. 1. 1 Cellule optique	24
III. 1. 2 Indicateur de pression nulle	26
III. 2 Montage diélectrique	26
III. 3 Banc d'hygrométrie	26
III. 4 Systèmes de contrôle de température.....	29
III. 4. 1 Cellules optiques	29
III. 4. 2 Cellule diélectrique	29
III. 4. 3 Banc d'hygrométrie et laboratoire	29
III. 5 Support du montage optique différentiel	30
III. 6 Principaux appareils utilisés pendant le projet.....	30
 CHAPÎTRE IV: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION	
IV. 1 Évaluation théorique du seuil de détection de la MOD.....	32
IV. 2 Calcul de la fraction molaire x de contaminant dans un gaz	33
IV. 3 Mesure de la teneur en eau des mélanges SF ₆ /H ₂ O	34
IV. 3. 1 Calcul de x à partir de $(A_e)_M$	34
IV. 3. 1. 1 Détermination du premier coefficient du viriel A_e	35
IV. 3. 2 Échantillons mesurés à l'aide de l'hygromètre de type capacitif	43
IV. 4 Résultats obtenus par la MOD.....	43
 CONCLUSION	
.....	56
 BIBLIOGRAPHIE	
.....	58

	PAGE
ANNEXE I Expression de n en fonction de $A_R(\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1})$, $P(\text{MPa})$ et $T(\text{K})$ à partir de l'équation de Lorentz-Lorenz	61
ANNEXE II Programme COUNTER.C.....	62
ANNEXE III Optimisation du montage optique différentiel	75

LISTE DES FIGURES

FIGURE	PAGE
II. 1 Schéma du montage optique différentiel.....	9
II. 2 Schéma du banc d'hygrométrie.....	18
III. 1 Schéma de l'interféromètre à réseaux de diffraction [22].....	23
III. 2 Vue de coupe de la cellule optique [22].....	25
III. 3 Schéma du montage diélectrique	27
III. 4 Vue de coupe de la cellule diélectrique [40].....	28
IV. 1 Courbe expérimentale de $CM \cdot RT/P$ en fonction de CM pour le SF ₆ contaminé par 1489 ppmv de vapeur d'eau, à (304.15 ± 0.05) K.....	36
IV. 2 Courbe expérimentale de $CM \cdot RT/P$ en fonction de CM pour le SF ₆ contaminé par 1244 ppmv de vapeur d'eau, à (304.15 ± 0.05) K.....	37
IV. 3 Courbe expérimentale du différentiel du nombre de franges Δk en fonction de la pression P (MPa) pour le SF ₆ contaminé par (10.5 et 0.49)% de CO ₂ , à (294.1 ± 0.5) K	46
IV. 4 Courbe expérimentale du différentiel du nombre de franges Δk en fonction de la pression P (MPa) pour le SF ₆ contaminé par (1489, 1244, 700 et 350) ppmv de vapeur d'eau, à (304.1 ± 0.1) K	47
IV. 5 Courbe expérimentale de l'incertitude sur la quantité de contaminant $x\%$ en fonction de la pression P (MPa) pour le SF ₆ contaminé par (10.5 et 0.49)% de CO ₂ , à (294.1 ± 0.5) K	53
IV. 6 Courbe expérimentale de l'incertitude sur la quantité de contaminant x ppmv en fonction de la pression P (MPa) pour le SF ₆ contaminé par (1489, 1244, 700 et 350) ppmv de vapeur d'eau, à (304.1 ± 0.1) K	54

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU	PAGE
IV. 1 Valeurs de $(\varepsilon_M - 1)$ et de $CM \cdot RT / P$ en fonction de la pression, pour l'échantillon SF ₆ /H ₂ O (1489 ± 140) ppmv, à (304.15 ± 0.05) K.	38
IV. 2 Valeurs de $(\varepsilon_M - 1)$ et de $CM \cdot RT / P$ en fonction de la pression, pour l'échantillon SF ₆ /H ₂ O (1244 ± 140) ppmv, à (304.15 ± 0.05) K.	40
IV. 3 Fraction molaire de vapeur d'eau dans le SF ₆ en fonction du coefficient du viriel A_e de l'échantillon mesuré.	42
IV. 4 Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et $(\Delta k)_C$ calculé pour le mélange SF ₆ /CO ₂ (10.5 ± 0.1), à (294.1 ± 0.5) K.....	48
IV. 5 Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et $(\Delta k)_C$ calculé pour le mélange SF ₆ /CO ₂ (0.490 ± 0.005), à (294.1 ± 0.5) K.....	48
IV. 6 Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et $(\Delta k)_C$ calculé pour le mélange SF ₆ /H ₂ O (1489 ± 140 ppmv), à (304.1 ± 0.1) K.....	49
IV. 7 Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et $(\Delta k)_C$ calculé pour le mélange SF ₆ /H ₂ O (1244 ± 140 ppmv), à (304.1 ± 0.1) K.....	50
IV. 8 Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et $(\Delta k)_C$ calculé pour le mélange SF ₆ /H ₂ O (700 ± 50 ppmv), à (304.1 ± 0.1) K.....	51
IV. 9 Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et $(\Delta k)_C$ calculé pour le mélange SF ₆ /H ₂ O (350 ± 25 ppmv), à (304.1 ± 0.1) K.....	52

TABLEAU	PAGE
IV. 10 Comparaison entre nos valeurs mesurées x_n de CO ₂ dans le SF ₆ à l'aide de la méthode optique différentielle et les valeurs x obtenue par Air Liquide.....	55
IV. 11 Comparaison entre nos valeurs mesurées x_n de vapeur d'eau dans le SF ₆ à l'aide de la méthode optique différentielle, les valeurs x_e obtenues à l'aide des mesures diélectriques et x_h obtenues à l'aide de l'hygromètre (MCM DEWMATIC 600 D).	55

INTRODUCTION

Les techniques physiques traditionnelles [1-3] telles les méthodes infra-rouges pour détecter de faibles quantités de contaminants en phase gazeuse dans un gaz sont en nombre très limité dans le domaine de la détection en raison de la complexité de leur utilisation, leur manque de robustesse et leur fiabilité. De plus, malgré leur précision et leur sélectivité, les méthodes physiques actuelles ne sont pas miniaturisables pour la plupart et par conséquent sont difficilement transférables en milieu industriel pour effectuer des mesures de contamination *in situ*.

Jusqu'à présent, la détection de contaminant gazeux a donc toujours été monopolisée par les méthodes électrochimiques dont le principe de mesure repose sur des réactions matière-matière [4-10]. En dépit de leur plage de détection étendue, de leur précision et de leur grande sélectivité, ces détecteurs nécessitent tous une calibration et une maintenance régulières. De plus, leur utilisation est incompatible avec certains types de gaz.

On retrouve aussi les méthodes spectroscopiques [11-17] dont la complexité des procédures expérimentales et des analyses des résultats restreignent leur utilisation à une clientèle experte. Soulignons aussi que ces types de détecteur nécessitent une calibration et qu'ils opèrent pour la plupart à des pressions inférieures à 0.1 MPa.

Dans ce travail, nous proposons une nouvelle méthode physique de détection qui est une alternative ralliant plusieurs atouts des méthodes physiques et chimiques et qui minimise les problèmes ci-haut mentionnés, inhérents aux deux types de méthode de détection. Basée sur des interactions onde-matière, la méthode optique différentielle (MOD) [18-20] est simple d'utilisation, aussi précise que les méthodes chimiques mais ne nécessite pas de calibration et de maintenance fréquente. De plus, ses coûts d'exploitation sont faibles comparativement aux techniques physiques et chimiques courantes et la MOD démontre un potentiel pour des mesures *in situ* de contaminants en phase gazeuse dans un gaz.

La MOD utilise un interféromètre à laser à deux réseaux de diffraction en transmission opérant dans la bande visible à la longueur d'onde $\lambda = 632.9$ nm, dont la fonction est de mesurer l'indice de réfraction absolu (n) d'un gaz [21, 22]. Actuellement, la MOD permet de détecter rapidement et précisément la présence de contaminants en phase gazeuse dans un gaz, à basse pression, le long d'un isotherme, sur une large bande de 350 à 10^5 ppmv (parties par million par volume).

Le chapître I de ce mémoire est un rappel des fondements théoriques inhérents à cette technologie. L'expression de l'indice de réfraction absolu d'un gaz ainsi que l'origine et les propriétés des coefficients du viriel de Lorentz-Lorenz (*LL*) et de Clausius-Mossotti (*CM*) y sont présentées. La procédure expérimentale suivie est décrite dans le chapître II. Dans ce chapître, on formule la relation qui permet de calculer la quantité x de contaminant en fonction des indices de réfraction du gaz pur (référence) et du gaz contaminé (échantillon à mesurer) et du parcours optique (*L*) de la cellule optique. On y retrouve également le protocole de nettoyage du montage interférométrique différentiel, la mesure optique différentielle en question ainsi que les méthodes hygrométrique et diélectrique utilisées pour déterminer préalablement le taux de contamination du gaz. Tous les détails concernant les caractéristiques des constituants des différents montages utilisés tout au long de ce travail sont présentés dans le chapître III. Enfin, la présentation des résultats d'expérimentation pour les mélanges de SF₆ contenant (0.49 et 10.5)% de CO₂ à (294.1 ± 0.5) K, de 0 à 0.5 MPa et pour les mélanges de SF₆ contenant (350, 700, 1244 et 1489) ppmv de vapeur d'eau à (304.1 ± 0.1) K, de 0 à 1 MPa fera l'objet du dernier chapître. La fraction molaire x de contaminant obtenue à l'aide de la MOD sera comparée aux quantités attendues.

CHAPITRE I: THÉORIE

I. 1 Indice de réfraction

L'indice de réfraction n [23-25] d'un gaz est déduit, le long d'un isotherme, de la variation du parcours optique d'un faisceau laser sous l'effet de la pression du gaz qu'il traverse. En effet, l'augmentation ou la diminution de la pression modifie la densité du gaz, ce qui donne lieu à un changement de ce parcours optique suivant la relation

$$n - 1 = \frac{\lambda}{L} (k - k_0) \quad (\text{I-1})$$

où λ est la longueur d'onde sous vide du faisceau laser utilisé, L est la longueur sous vide et à température ambiante de la cellule optique, k et k_0 sont respectivement le nombre de franges d'interférence associé à l'indice de réfraction n du gaz sous pression et à l'indice de réfraction du vide. Habituellement, $k_0 = 0$ étant donné que le compteur est mis à zéro au début des mesures. Le nombre de frange k est mesuré à une pression P et à une température T statiques.

I. 2 Équation d'état d'un gaz

La caractérisation d'une masse quelconque, en phase gazeuse, se fait à l'aide des paramètres thermodynamiques dits "paramètres d'état" de la pression (P), du volume (V) et de la température (T). Soit f la fonctionnelle reliant P , V et T , on appelle équation d'état [26] la relation du type

$$f(P, V, T) = 0 \quad (\text{I-2})$$

L'étude du comportement d'un gaz dépend de la construction de cette équation caractéristique.

Dans le cas du gaz imparfait, son équation d'état est obtenue à partir du développement du viriel en série de puissance de la concentration molaire volumique ρ du gaz, c'est-à-dire sa quantité de matière N par unité de volume V

$$\frac{P}{RT\rho} = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots \quad (\text{I-3})$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits [27] et B, C, \dots sont respectivement les deuxième, troisième, ... coefficients du viriel thermique qui décrivent respectivement les interactions binaire, ternaire, ... moléculaires. Leurs expressions sont établies en physique statistique [26].

Dans le cadre de ce projet, la signification physique des coefficients du viriel d'ordres supérieurs à un n'est d'aucun intérêt étant donné que la démarche expérimentale est construite en se limitant à la région de basses pressions ($P < 2 \text{ MPa}$), où les interactions entre molécules sont négligeables. Dans ces conditions, l'équation caractéristique (I-3) est réduite à

$$\frac{P}{RT} = \rho = \frac{N}{V}. \quad (\text{I-4})$$

C'est la limite du gaz parfait ou dilué.

I. 3 Coefficients du viriel de l'indice de réfraction

La réfraction molaire R_m [28] peut être étendue en un développement du viriel en série de puissance de la densité molaire ρ pour donner l'équation d'état de Lorentz-Lorenz [21] ou équation d'évolution de l'indice de réfraction n suivante

$$R_m = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{1}{\rho} = (LL) \frac{1}{\rho} = A_R + B_R \rho + C_R \rho^2 + \dots \quad (\text{I-5})$$

où $LL = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ est la fonction de Lorentz-Lorenz et A_R, B_R, C_R, \dots sont respectivement les premier, deuxième, troisième, ... coefficients du viriel de l'indice de réfraction n . Le premier coefficient du viriel A_R est associé à l'action d'une molécule avec le champ extérieur et est invariant sous l'effet de la température dans le cas des gaz non polaires [29]. Les coefficients B_R et C_R correspondent respectivement à des interactions à deux et trois corps et sont fortement influencés par les variations de température. Les coefficients du viriel de la réfractivité molaire ne dépendent pas de la densité mais sont fonction de la fréquence [30].

I. 4 Coefficients du viriel de la permittivité

Il existe une expression analogue à celle de Lorentz-Lorenz reliant la permittivité ϵ et la densité molaire ρ d'un gaz. Ce développement du viriel est l'équation d'état de Clausius-Mossotti [31-34]

$$P_m = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \frac{1}{\rho} = (CM) \frac{1}{\rho} = A_\epsilon + B_\epsilon \rho + C_\epsilon \rho^2 + \dots \quad (\text{I-6})$$

où P_m est la fonction de polarisabilité, $CM = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ est la fonction de Clausius-Mossotti et $A_\epsilon, B_\epsilon, C_\epsilon, \dots$ sont respectivement les premier, deuxième, troisième, ... coefficients du viriel de la permittivité ϵ du gaz. Ainsi, A_ϵ est la contribution à $(CM)/\rho$ d'une molécule isolée et ne dépend pas de la température [29] pour les gaz non polaires. Le coefficient B_ϵ décrit les interactions des doublets et le coefficient C_ϵ les interactions des triplets de molécules.

En mode optique différentiel, les contributions des coefficients du viriel B , C , B_R , C_R , B_ϵ et C_ϵ sont négligeables étant donné que les mesures sont effectuées à basses pressions, jusqu'à 1 MPa.

I. 5 Paramétrage polynômial des relations de Lorentz-Lorenz et de Clausius-Mossotti

En combinant les équations de Lorentz-Lorenz (I-5) et de Clausius-Mossotti (I-6) respectivement avec la relation (I-3), on obtient les équations suivantes [32]

$$LL \frac{RT}{P} = A_R + (B_R - A_R B) \left(\frac{P}{RT} \right) + (C_R - 2B(B_R - A_R B) - A_\epsilon C) \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots \quad (I-7)$$

$$CM \frac{RT}{P} = A_\epsilon + (B_\epsilon - A_\epsilon B) \left(\frac{P}{RT} \right) + (C_\epsilon - 2B(B_\epsilon - A_\epsilon B) - A_\epsilon C) \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots \quad (I-8)$$

Les relations (I-7) et (I-8) sont utilisées pour calculer A_R et A_ϵ par analyse numérique et supposent une bonne stabilité de la température et une connaissance précise de la pression.

I. 6 Coefficients du viriel et indices de réfraction des mélanges gazeux homogènes

La composition d'un mélange de plusieurs gaz dépend essentiellement de la pression partielle donc de la fraction molaire de chacun des constituants [35]. Ainsi, l'indice de réfraction n_M d'un mélange gazeux homogène sera donné par la relation

$$n_M = \sum_i x_i n_i \quad (I-9)$$

où x_i et n_i sont respectivement la fraction molaire (%), ppmv, ...) et l'indice de réfraction du i-ème composant du mélange gazeux homogène.

Cette règle de mélange est valide pour les premiers coefficients du viriel $(A_R)_M$ et $(A_\epsilon)_M$ dont les expressions respectives sont

$$(A_R)_M = \sum_i x_i (A_R)_i \quad (\text{I-10})$$

$$(A_\epsilon)_M = \sum_i x_i (A_\epsilon)_i \quad (\text{I-11})$$

Au terme de cette présentation théorique, on peut constater que le formalisme de base est simple et que l'on peut prédire les résultats expérimentaux de façon générale, dans la région de basses pressions, le long d'un isotherme. À présent, regardons en détails les procédures expérimentales élaborées lors de la mise au point de la MOD.

CHAPITRE II: PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Lors de mesures de très petites quantités de contaminant dans un gaz, on peut rencontrer un grand nombre de difficultés telles la condensation de la vapeur d'eau sur les parois du montage optique différentiel occasionnée par un contrôle de température inefficace, l'intrusion dans le montage différentiel d'autres types de contaminants comme l'humidité de la pièce et les vapeurs d'huiles provenant d'une pompe mécanique ou encore l'hétérogénéité des échantillons à analyser. La méthode optique différentielle de l'indice de réfraction nécessite alors l'élaboration d'un protocole d'opération rigoureux qui permet de s'assurer de la précision et de la reproductibilité des mesures.

Les étapes préalables permettant une détection fiable et précise de faibles quantités de contaminants en phase gazeuse dans un gaz consistent alors à:

1. s'assurer de l'homogénéité des mélanges étudiés,
2. utiliser des mélanges non saturés dans les conditions normales de pression et de température du laboratoire,
3. éliminer la présence d'humidité dans le montage avant et après les mesures en faisant circuler de l'azote sec.

II. 1 Assainissement du montage optique différentiel

L'assèchement du montage optique différentiel (voir la figure II. 1) est primordial pour discriminer la quantité de contaminant dans le gaz que l'on étudie. Des études préliminaires pour mettre au point un protocole de nettoyage du montage optique différentiel ont été réalisées. La procédure suivante découle donc de ces tests et montre les étapes à suivre pour atteindre un niveau d'humidité voulu dans notre montage.

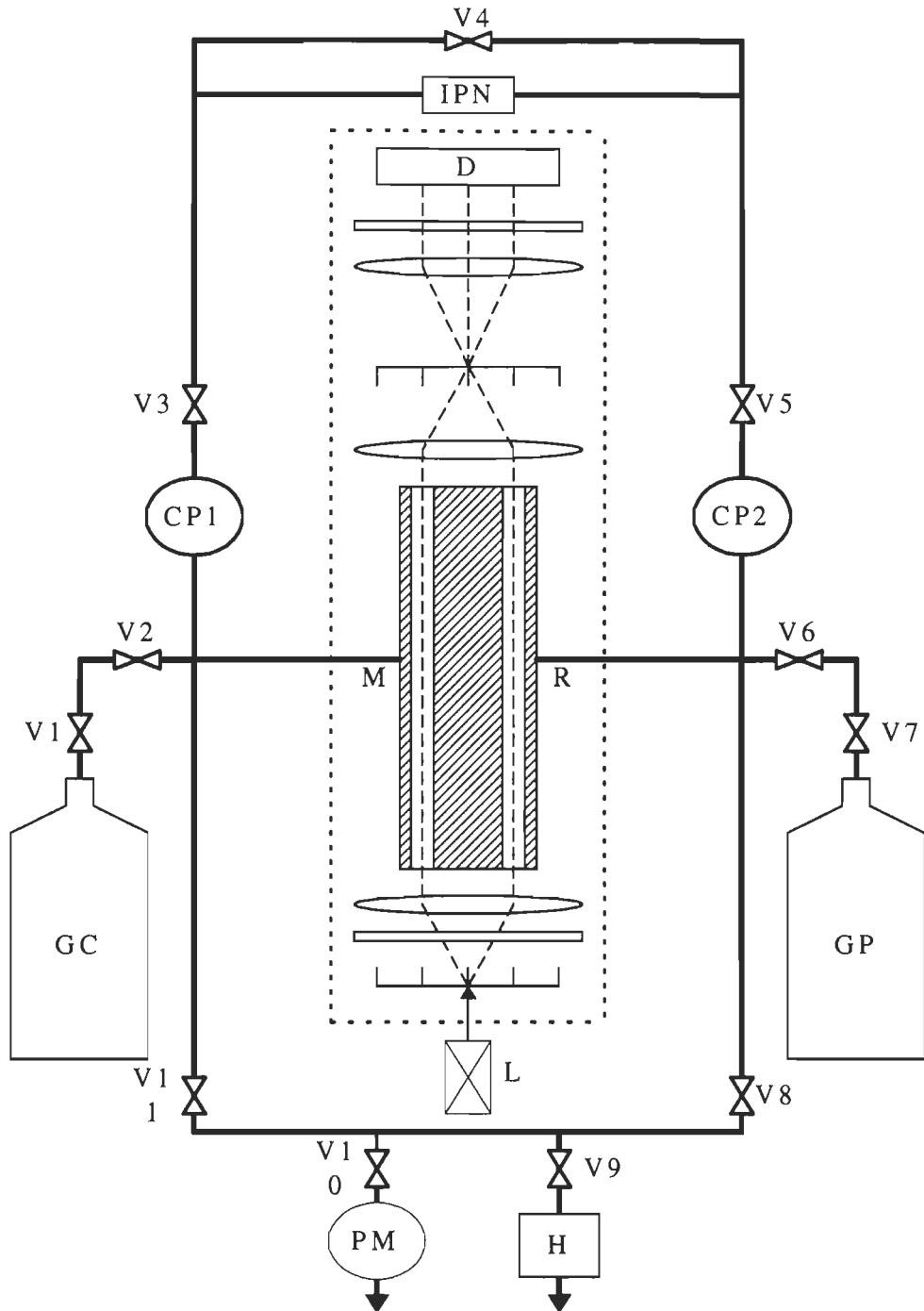


Figure II. 1. Schéma du montage optique différentiel.

On fait le vide à l'aide d'une pompe mécanique (PM) pendant une heure ce qui permet d'éliminer une partie de l'humidité par désorption de l'eau des parois des lignes et des cellules optiques. On introduit ensuite un gaz sec (de l'azote), dans les deux parties du montage jusqu'à la pression maximale permise, en s'aidant des capteurs de pression (CPn). En faisant stagner l'azote dans les tuyaux et les cellules pendant 30 minutes, on s'assure de la dilution ou de l'assèchement de l'intérieur du montage. On procède alors à l'évacuation du gaz partiellement humide jusqu'à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, en vérifiant son taux d'humidité à l'aide de l'hygromètre (H), modèle Alphadew HS1 de MCM. L'exemple suivant illustre cette procédure et montre le taux d'humidité x atteint dans le montage en fonction du nombre de manœuvres: après avoir mesuré un échantillon contaminé (GC) par 800 ppmv de vapeur d'eau, on évacue le gaz et on fait le vide à l'aide d'une pompe mécanique selon la procédure établie. On introduit alors de l'azote sec jusqu'à 1.5 MPa dans tout le montage différentiel. Après une période de 30 minutes, on évacue l'azote mouillé et on mesure son taux d'humidité à l'aide de l'hygromètre. Ce dernier indique 45 ppmv de vapeur après cette première dilution. En répétant la procédure une deuxième puis une troisième fois, on mesure dans les deux cas 5 ppmv de vapeur d'eau, ce qui correspond au taux d'humidité de l'azote sec. On refait le vide après 30 minutes et les procédures expérimentales peuvent commencer après avoir achevé ces étapes. Néanmoins, il peut être nécessaire d'appliquer cette précaution plus d'une fois, dépendamment du type et de la concentration de contaminant mesuré.

II. 2 Méthode optique différentielle

II. 2. 1 Procédure expérimentale

La détection de contaminant en phase gazeuse dans un gaz à l'aide de la MOD commence par l'initialisation du compteur de franges d'interférence, les sections R et M étant maintenues sous vide à l'aide d'une pompe mécanique. Par la suite, on remplit lentement la section de référence R de gaz pur jusqu'à une pression P , à l'aide du capteur de pression CP2, modèle 30-132-1030 de Keller PSI ayant une précision de $\pm 0.1\%$, tout en

comptant le nombre de franges. La section de mesure M est toujours maintenue sous vide à l'aide d'une pompe mécanique. Après avoir atteint l'équilibre thermodynamique du gaz pur (GP), on procède à la mesure de k_R et on introduit ensuite le gaz contaminé (GC) à l'intérieur de la section M jusqu'à la même pression P atteinte dans la section R, en s'aidant du capteur de pression CP1. Le remplissage des sections doit se faire lentement pour que le défilement du compte de franges soit enregistré correctement et aussi pour minimiser les fluctuations thermiques dues à l'effet Joule-Thompson. Le compte décroît à mesure que l'écart de pression entre les deux sections diminue et tend vers un différentiel du nombre de franges Δk . Une fois la pression P atteinte, on attend que le gaz contaminé soit en équilibre thermodynamique. Par la suite, on s'assure que la pression P est identique dans les deux sections de la cellule optique, à l'aide de l'indicateur de pression nulle (IPN). On procède alors à la mesure finale du différentiel de franges Δk après avoir atteint l'équilibre thermodynamique de nouveau, en ouvrant la valve V4 pour mettre les deux sections R et M en contact, afin de s'assurer de la similitude de P . Il faut remarquer que les problèmes de diffusion des gaz d'une section à l'autre sont minimisés en utilisant de longs tuyaux de faible diamètre (3 mm). De plus, les gaz pur et contaminé ne se mélangeent pas lorsque la valve V4 est ouverte car la période au cours de laquelle ces derniers sont en contact ne représente qu'une faible partie de la durée totale de l'expérience.

II. 2. 2 Principe de détection

La méthode optique différentielle [18-20] (MOD) est basée sur le fait qu'on peut relier directement l'indice de réfraction des composants d'un mélange gazeux à la fraction molaire x (%) ou ppmv) de contaminant présent dans ce mélange. Pour ce faire, le gaz pur sert de référence au lieu du vide. La relation (I-1) devient alors

$$n_R - n_M = \frac{\lambda}{L} (k_R - k_M) \quad (\text{II-1})$$

Les indices R et M sont respectivement associés au gaz pur et au gaz contaminé qui est un mélange du gaz pur et d'un seul contaminant en phase gazeuse. En utilisant la relation (I-9) de l'indice de réfraction et en considérant que l'on se retrouve en présence d'un mélange binaire gazeux, on a

$$n_M = x_C n_C + x_R n_R \quad (\text{II-2})$$

où n_M est l'indice de réfraction du mélange gazeux homogène, n_C et x_C sont respectivement l'indice de réfraction et la fraction molaire de contaminant et enfin, n_R et x_R sont respectivement l'indice de réfraction et la fraction molaire du gaz pur (référence). Si x est la quantité de contaminant, alors

$$x_R = 1 - x_C = 1 - x. \quad (\text{II-3})$$

L'équation (II-2) précédente devient alors

$$n_M = (1 - x)n_R + xn_C. \quad (\text{II-4})$$

En insérant la relation (II-4) dans la relation (II-1) de l'indice de réfraction, on obtient

$$n_R - n_C = \frac{1}{x} \left[\frac{\lambda}{L} (k_R - k_M) \right]. \quad (\text{II-5})$$

Les valeurs des indices de réfraction n_R et n_C sont calculées à l'aide de l'équation de Lorentz-Lorenz (I-5) (voir l'Annexe I), dans la région de basses pressions. L'équation du viriel (I-5) devient alors

$$LL\left(\frac{1}{\rho}\right) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left(\frac{1}{\rho}\right) \cong A_R. \quad (\text{II-6})$$

Dans cette limite du gaz parfait et en utilisant l'expression de la densité molaire donnée par la relation (I-4), on obtient

$$n(P, T) \equiv 1 + \frac{3}{2} A_R \frac{P}{RT}. \quad (\text{II-7})$$

À partir de la relation (II-7), on peut donc établir une relation explicite entre x , la pression P et la température T . La relation (II-5) devient alors

$$\frac{3}{2} \frac{P}{RT} [(A_R)_R - (A_R)_C] = \frac{1}{x} \left[\frac{\lambda}{L} (k_R - k_M) \right] \quad (\text{II-8})$$

où $(A_R)_R$ et $(A_R)_C$ sont respectivement les premiers coefficients du viriel de l'indice de réfraction du gaz pur et du contaminant, $R = (8.31450 \pm 0.00008) \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ étant la constante universelle des gaz parfaits [27].

Pour fin de comparaison avec la MOD, il importe de connaître la quantité de contaminant dans le gaz. Les mélanges SF₆/CO₂ mesurés en premier lieu ont été certifiés par Air Liquide et les échantillons de SF₆ contaminé par de la vapeur d'eau ont été préparés et analysés au laboratoire, en utilisant la méthode diélectrique pour des mélanges contenant plus de 1000 ppmv de vapeur d'eau et un hygromètre de type capacitif pour des mélanges dont la teneur en vapeur d'eau est inférieure à 1000 ppmv.

II. 3 Banc d'hygrométrie

Pour les besoins de ce travail, nous avons utilisé du SF₆ de qualité CP (99.8% de pureté) que nous avons contaminé avec de l'eau déminéralisée.

Dans les conditions normales de pression et de température, la fraction molaire ou quantité de vapeur x d'un constituant dans un mélange gazeux est définie par la relation suivante

$$x = \frac{N}{N_T} \quad (\text{II-9})$$

N étant le nombre de moles du constituant et N_T le nombre total de moles dans le mélange. La fraction molaire x étant une quantité sans dimension, on peut donc l'exprimer en partie par million par volume (ppmv) ou en pourcentage (%).

Dans le cas où le mélange et les constituants pris un à un sont considérés comme des gaz parfaits, en utilisant la relation (I-4) on a

$$P_T V_T = N_T RT \quad (\text{II-10})$$

où $N_T = N_i + N_j$ tels que N_i et N_j sont les nombres de moles des constituants i et j dans le mélange. P_T , V_T et N_T sont respectivement la pression, le volume et le nombre total de moles du mélange. Pour chacun des constituants i et j on aura aussi

$$P_i V_i = N_i RT \quad (\text{II-10. a})$$

$$P_j V_j = N_j RT \quad (\text{II-10. b})$$

En considérant que chaque élément i et j se comporte comme s'il occupait le volume V_T en entier, c'est-à-dire que le mélange est homogène et dans le cas où la fraction molaire $x_i \ll x_j$, on peut obtenir une relation entre la fraction molaire x_i , la pression partielle P_i du composant minoritaire i et la pression totale P_T du mélange. En combinant les relations (II-10) et (II-10. a), on obtient

$$P_i = N_i \frac{P_T}{N_T}. \quad (\text{II-11})$$

En utilisant l'expression de x donnée par la relation (II-9) dans la relation (II-11), on obtient finalement la relation entre la fraction molaire, la pression partielle d'un contaminant gazeux dans un gaz et la pression totale du mélange suivante

$$x_i = \frac{P_i}{P_T}. \quad (\text{II-12})$$

Il apparaît que pour chaque constituant d'un mélange de gaz parfaits, la fraction molaire N_i/N_T et le rapport P_i/P_T de la pression partielle à la pression totale sont égaux

$$\frac{N_i}{N_T} = \frac{P_i}{P_T}. \quad (\text{II-13})$$

En prenant le cas particulier du SF₆ contaminé par de la vapeur d'eau de pression partielle de saturation [36] P_H , la quantité x de vapeur d'eau dans le mélange sous pression P_T et à la température de la pièce est donnée par

$$x = \frac{P_H}{P_T}. \quad (\text{II-14})$$

À partir de cet échantillon de SF₆ saturé en vapeur d'eau, on peut diminuer x (ppmv) et atteindre des états non saturés du mélange gazeux. Pour ce faire, il faut diluer le gaz humide avec du SF₆ sec.

Soient x_0 , x_1 et x_2 les quantités respectives de vapeur d'eau dans le SF₆ sec, dans le SF₆ initial saturé sous pression P_1 et dans le SF₆ final désiré sous pression P_2 , à déterminer. Appelons c_0 , c_1 et c_2 les concentrations molaires volumiques du SF₆ sec, du mélange initial, et du mélange final et soient V_0 , V_1 et V_2 les volumes, à la pression atmosphérique, du gaz sec à ajouter, du mélange initial et du mélange final.

Les concentrations x_0 et c_0 sont telles que:

$$x_0 = \frac{V_H}{V_T} = \frac{N_H V_0}{V_T} = c_0 V_0 \quad (\text{II-15})$$

$$x_1 = c_1 V_1 \quad (\text{II-15. a})$$

$$x_2 = c_2 V_2. \quad (\text{II-15. b})$$

Étant donné qu'il y a conservation de matière, on a

$$c_1 V_1 + c_0 V_T = c_2 V_2, \text{ avec } V_2 = V_1 + V_0. \quad (\text{II-16})$$

En utilisant la relation pour les gaz parfaits, on a

$$P_1 V_0 = P_0 V_1 \text{ et } P_2 V_0 = P_0 V_2 \text{ ce qui donne } \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_1}{P_2}. \quad (\text{II-17})$$

En manipulant les relations (II-15) à (II-17), on trouve l'équation dite "de dilution" du gaz humide

$$P_2 (x_2 - x_0) = P_1 (x_1 - x_0) \quad (\text{II-18})$$

La forme générale de l'équation de dilution est

$$P_{m+1} (x_{m+1} - x_0) = P_m (x_m - x_0) \quad (\text{II-19})$$

où $m = 1, 2, \dots$ est l'ordre de la dilution réalisée.

On peut maintenant procéder à la préparation d'un mélange de SF₆ mouillé dilué, en vérifiant et en asséchant le montage hygrométrique (voir la figure II. 2) au préalable. Après

avoir réduit le taux d'humidité du montage en utilisant de l'azote sec (N_2) dont la teneur en eau est égale à 5 ppmv, on peut mouiller le SF_6 sec (GP) en l'acheminant vers le saturateur (S) qui contient de l'eau pure. Le SF_6 sec va drainer la vapeur d'eau en équilibre de phase au dessus de l'eau liquide en passant dans S et l'excédent en goutte d'eau accumulé lors du séjour dans S est éliminé à l'aide d'un condenseur (C) ce qui permet d'éviter des problèmes de sursaturation du mélange (GM) en vapeur d'eau et par conséquent des possibilités permanentes de condensation à la température de la pièce. Les pressions sont ajustées à l'aide de valves (Vn) et/ou d'un régulateur de pression et on se sert de la relation (II-19) pour obtenir la concentration de vapeur d'eau désirée. Par exemple, on établira P_2 à 2 MPa si on veut obtenir $x = 750$ ppmv de vapeur d'eau à partir d'un mélange saturé à 1500 ppmv, sous pression P_1 égale à 1 MPa, à une température ambiante de (298.1 ± 0.5) K. À cette température, la pression partielle de vapeur d'eau est égale à 3.12×10^{-3} MPa. La teneur en vapeur de l'échantillon dilué est mesurée à l'aide de l'hygromètre (H) MCM Dewmatic 600 D avec un débit de 500 ml/minute. La lecture de l'hygromètre donne la quantité de vapeur d'eau dans le SF_6 mouillé détendu à la pression atmosphérique.

Par prudence, il faut ajuster la pression du gaz sec à ajouter à la baisse par rapport aux prévisions pour conserver une marge de manœuvre si une dilution supplémentaire est nécessaire pour atteindre la concentration souhaitée.

Remarquons que les hygromètres MCM Dewmatic 600 D et MCM Alphadew HS1 opèrent respectivement sur les plages 0-1000 ppmv de vapeur d'eau avec une précision de $\pm 1\%$ et 0-100 ppmv de vapeur d'eau, avec une précision de ± 0.1 ppmv [37]. Ces deux hygromètres sont de type capacitif et leur sonde de détection est constituée d'un substrat en silicium. Les mélanges que l'on veut mesurer à l'aide de ces deux hygromètres sont donc dilués de manière à ce que leurs concentrations en vapeur d'eau soient inférieures à 1000 ppmv. Pour mesurer des mélanges gazeux dont la teneur en vapeur d'eau excède 1000 ppmv, on a recours à la méthode diélectrique.

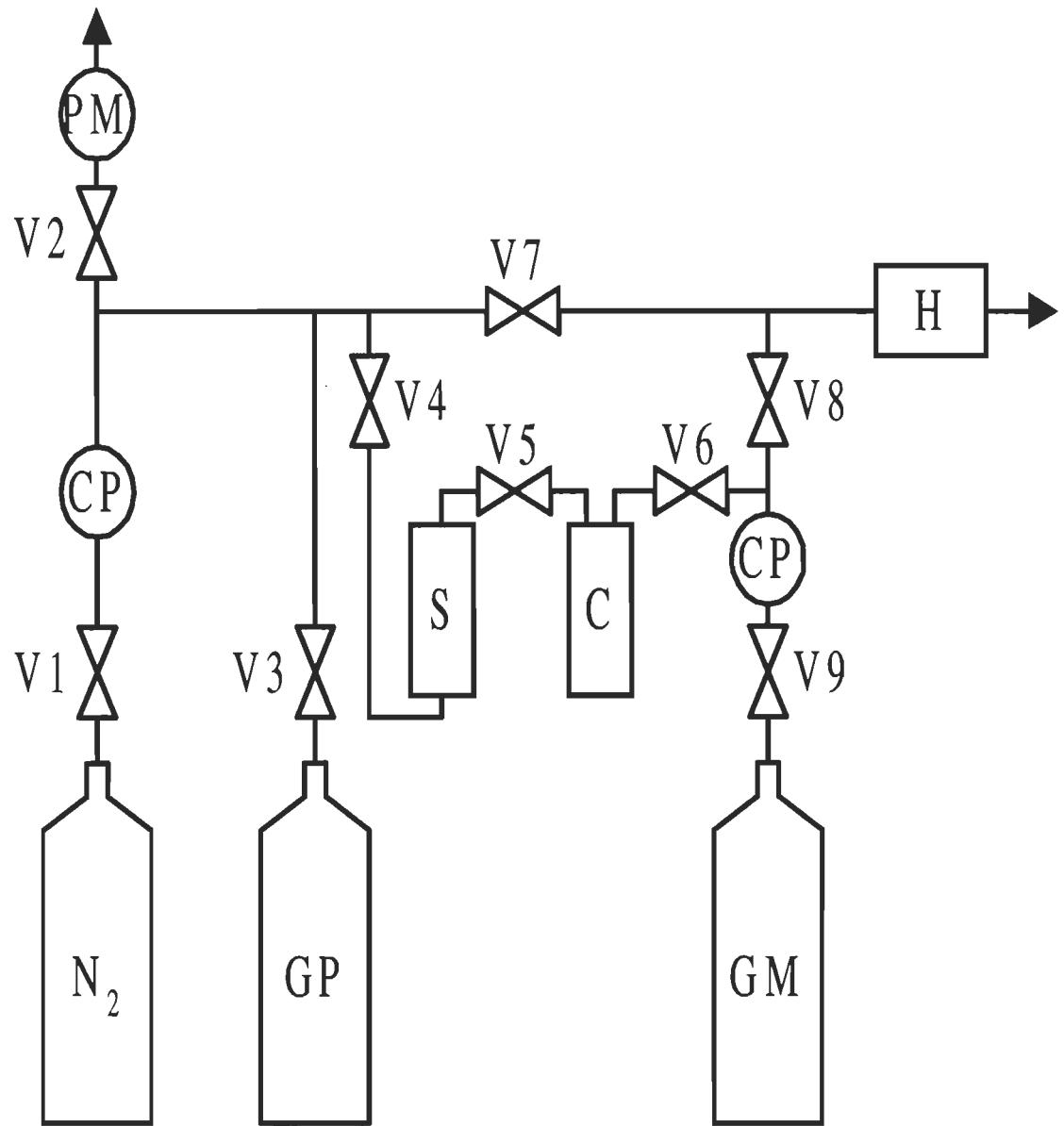


Figure II. 2. Schéma du banc d'hygrométrie.

II. 4 Méthode diélectrique

La méthode diélectrique [31-34] est utilisée pour mesurer la permittivité ϵ du mélange (SF_6/H_2O) en fonction de la pression, dans le but de calculer le premier coefficient du viriel ($A_\epsilon)_M$ de la constante diélectrique de ce mélange.

Elle consiste à mesurer, en fonction de la pression P , la capacitance $C(P)$ d'une cellule diélectrique (voir la description au chapitre III) remplie de gaz. Pour ce faire, nous utilisons un pont de capacitance Andeen Hagerling, modèle 2500A, opérant à 1 kHz. Les mesures sont faites à partir du vide et le long d'un isotherme. À chaque niveau de pression, on note la valeur de $C(P)$ une fois l'équilibre thermodynamique atteint. La constante diélectrique du gaz mesuré est alors calculée à l'aide de la relation

$$\epsilon(P) = \frac{C(P)}{C_0} \quad (\text{II-20})$$

où C_0 est la capacité électrique sous vide du condensateur-plan dans la cellule diélectrique.

On déduit la valeur du premier coefficient du viriel ($A_\epsilon)_M$ du gaz mouillé par un paramétrage polynômial de l'équation (I-8), dans la zone linéaire de la courbe $CM \cdot RT/P$ en fonction de CM , dans la région de basses pressions: l'ordonnée à l'origine de la courbe donne la valeur de $(A_\epsilon)_M$. Utilisée dans la relation (I-11), $(A_\epsilon)_M$ permet d'obtenir la fraction molaire x de la vapeur d'eau contenue dans le gaz.

Il faut souligner que la valeur de la capacité géométrique de la cellule diélectrique est corrigée à chaque niveau de pression en tenant compte du facteur de compressibilité du métal des plaques du condensateur.

II. 5 Correction pour l'effet de la pression sur la capacité géométrique de la cellule diélectrique

La capacité géométrique de la cellule diélectrique varie sous l'effet de la pression, lorsqu'on injecte un gaz. La relation décrivant cette variation [38] est

$$C_G(P) = C_G(0)(1 - \Theta P) \quad (\text{II-21})$$

$C_G(P)$ étant la capacité géométrique à une pression P donnée, $C_G(0)$ la capacité géométrique à vide et Θ est le facteur de compressibilité du métal des plaques du condensateur. Dans notre cas, $\Theta = 2.4 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ est celui de l'acier inoxydable [39]. L'équation précédente devient alors

$$\varepsilon = \frac{C}{C_G(P)} = \frac{C}{C_G(0)(1 - \Theta P)} \quad (\text{II-22})$$

II. 6 Déformations de la cellule optique

Au cours des manipulations, la cellule optique subit deux types de déformation: la déformation mécanique sous l'effet de la pression et une déformation thermique associée à l'écart entre la température ambiante et celle de l'environnement de la cellule optique.

II. 6. 1 *Déformation mécanique de la cellule optique*

Lorsqu'on introduit du gaz à l'intérieur des sections de la cellule, le parcours optique varie en fonction de la pression à cause de la déformation de la fenêtre optique et de l'elongation du corps de la cellule optique. On suppose ici que la déformation des deux fenêtres est identique et que l'elongation du corps de la cellule évolue de manière symétrique par rapport à la médiane verticale à la cellule optique.

Cependant, étant donné que les mesures en mode différentiel sont effectuées entre 0.1 et 1.0 MPa, les sections de référence et de mesure de la cellule optique ne subissent qu'une faible variation similaire de longueur en fonction de P , on peut considérer qu'elles ne subissent pas de déformation mécanique.

II. 6. 2 *Déformation thermique de la cellule optique*

Il s'agit de la dilatation du corps de la cellule optique et des fenêtres en quartz en fonction de la température. Elle agit donc directement sur le parcours optique qui diminue puisque l'épaisseur des fenêtres augmente en fonction de l'accroissement de la température. Cependant, les cellules optiques ont été contrôlées en température à l'aide d'un caisson isotherme à l'intérieur duquel l'air est réchauffé par des ampoules électriques. Étant donné que l'écart entre la température de la pièce et celle des cellules optiques est très faible (moins de 6 K) et que les coefficients de dilatation thermique [36] de l'acier inoxydable et du quartz sont de l'ordre de 10^{-5} cm/cm·K, la déformation thermique sera négligeable dans nos conditions expérimentales.

Bref, étant donné que les sections R et M de la cellule optique sont construites avec le même matériau, en principe toute déformation mécanique ou thermique est similaire sur les parcours R et M. En mode différentiel et à faible pression, ces écarts sont donc nuls.

CHAPITRE III: DESCRIPTION DES ÉLÉMENTS DES DIFFÉRENTS MONTAGES

III. 1. Interféromètre à laser

L’interféromètre à laser à réseaux de diffraction en transmission [22] (voir la figure III. 1) est alimenté par un laser (L) Hélium-Néon, modèle 105-1 de Spectra-Physics, d’une puissance de 10 mW, opérant dans le visible ($\lambda = 632.9$ nm). Le faisceau est polarisé linéairement et traverse un premier réseau de diffraction G1, produisant ainsi plusieurs ordres de diffraction. Seuls les ordres -1 et +1 symétriques seront conservés pour la suite du traitement du signal à cause de leur contraste élevé par rapport à ceux des autres ordres dits “secondaires”. L’ordre +1 provenant de G1 traverse la lame P1 demi-longueur d’onde de telle sorte que les plans de polarisation des ordres +1 et -1 soient perpendiculaires l’un à l’autre. Par la suite, les deux faisceaux arrivent sur une lentille-objectif O1 de longueur focale égale à 150 mm, ayant pour but de les rendre parallèles juste avant leur entrée dans les sections R et M de la cellule optique. La lentille O2 identique à O1 est disposée à la sortie de la cellule optique pour assurer la mise au point des deux faisceaux sur le réseau de diffraction G2 dont la présence ne modifie pas leurs plans de polarisation. Les trois ordres diffractés -2, 0 et +2 provenant respectivement des faisceaux R et M se superposent et sont rendus parallèles grâce à la lentille O3 de distance focale égale à 5 mm. Les faisceaux R et M traversent alors la lame biréfringente P2 dans le but de produire trois paires de signaux optiques modulés qui seront convertis à l’aide d’un photo-détecteur (D) en signaux électriques, générant ainsi un champ électrique rotatif. Ce champ rotatif alimente un compteur d’impulsions électroniques et sépare chaque variation de longueur d’onde en 256 parties.

Bref, l’avantage majeur de l’interféromètre à laser à double réseaux de diffraction est qu’il entraîne un compteur électronique réversible et produit un signal électrique DC, compensé à partir des franges d’interférence. Le compteur est sensible à des variations de longueur d’onde de $\lambda / 256$ et étant donné que le compte des franges d’interférence se fait

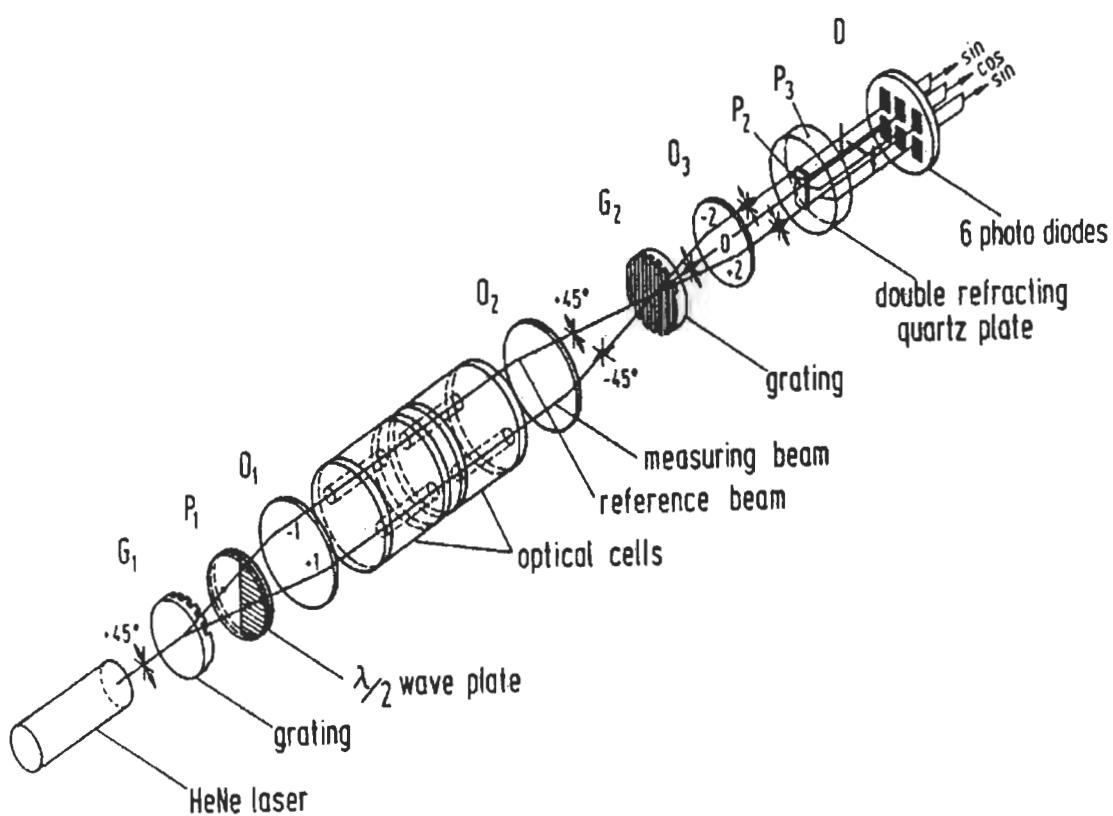


Figure III. 1. Schéma de l'interféromètre à réseaux de diffraction [22].

dans les deux directions, on peut distinguer l'entrée de la sortie du gaz de la cellule optique. Les fluctuations thermiques associées aux entrées et sorties du gaz affectent peu le compte en autant que les manipulations soient réalisées lentement, de sorte de pouvoir comptabiliser le nombre de franges d'interférence qui défilent.

III. 1. 1 *Cellule optique*

Dans la première partie du travail, nous avons utilisés deux cellules optiques (CO) similaires, l'une de (95.142 ± 0.004) mm de longueur et l'autre de (95.143 ± 0.004) mm de longueur. Ces deux CO mises en série totalisent une longueur optique de (190.285 ± 0.005) mm. La description qui suit ne concerne qu'une seule cellule optique.

La CO (voir la figure III. 2) [22] est constituée d'une tige en acier inoxydable de diamètre externe égal à 30 mm. Disposés symétriquement par rapport à l'axe central longitudinal de la tige en acier inoxydable, deux compartiments ou sections indépendantes ont à leurs deux extrémités, des fenêtres en quartz de 25 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur. Les deux sections ont un diamètre égal à 8 mm et sont scellées indépendamment aux extrémités par des joints d'étanchéité en teflon. Dans chaque section sont disposés neufs diffuseurs en acier inoxydable, de 8 mm de diamètre externe et de 3 mm de diamètre interne. Ces diffuseurs ont pour objectifs d'améliorer la diffusion sur toute la longueur de la (CO) lors de l'entrée ou de la sortie du gaz, de telle sorte de réduire au minimum les perturbations sur le faisceau optique durant l'entrée et/ou sortie du gaz. Les diffuseurs permettent aussi de fixer les joints d'étanchéité et de réduire le volume interne des sections. Les sections de mesure M et de référence R peuvent supporter des pressions aussi élevées que 30 MPa et la distance δ centre à centre des axes des deux sections est égale à 9.5 mm. Il n'y a qu'une entrée/sortie pour chaque section.

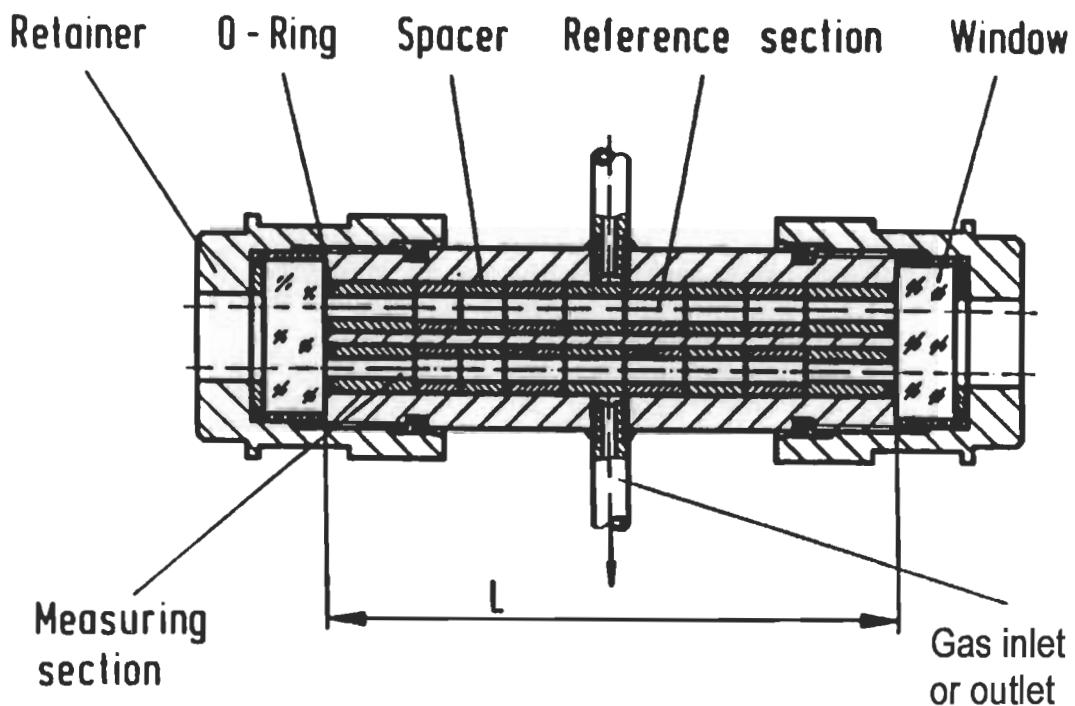


Figure III. 2. Vue de coupe de la cellule optique [22].

III. 1. 2 *Indicateur de pression nulle*

L'indicateur de pression nulle (IPN), modèle 2413-800 de RUSKA est couplé à une chambre de pression divisée en deux compartiments reliés respectivement aux sections de mesure et de référence de la cellule optique. Ces compartiments sont séparés par une membrane en silicium sensible à des variations de pression de l'ordre de 6.8×10^{-4} MPa.

Le IPN est utilisé pour s'assurer que les pressions soient identiques dans les sections R de référence et M de mesure du montage optique différentiel (voir la figure II. 1), avant d'ouvrir la valve V4 entre les deux sections, lors de la mise en contact des gaz pur et contaminé.

III. 2 Montage diélectrique

Le montage diélectrique (voir la figure III-3) est constitué d'une cellule diélectrique (CD) (voir la figure III. 4 [40]) plongée dans un bain à température contrôlée (BTC). À l'intérieur de la CD, un condensateur-plan en acier inoxydable est relié par deux câbles coaxiaux bien isolés au pont de capacitance (PC), modèle 2500 A, de Andeen Hagerling. Ce dernier opère à une fréquence de 1 kHz et a une précision de 10^{-6} pF. Un ensemble de valves (Vn) et de tuyaux permet d'acheminer le gaz (G) vers la CD aux niveaux de pressions désirés, lesquelles sont ajustées à l'aide d'un capteur de pression (CP).

III. 3 Banc d'hygrométrie

Le banc d'hygrométrie (voir la figure II. 2 au chapitre II) sert à préparer et à mesurer des échantillons de gaz contaminés par de la vapeur d'eau. Il est constitué d'une source de gaz sec (N_2) qui permet de réduire le taux d'humidité du montage et d'un ensemble de valves (Vn) servant à acheminer un gaz pur (GP) vers un hygromètre (H) ou vers la section destinée au mouillage du gaz. Le mélange gaz/vapeur d'eau aura lieu dans

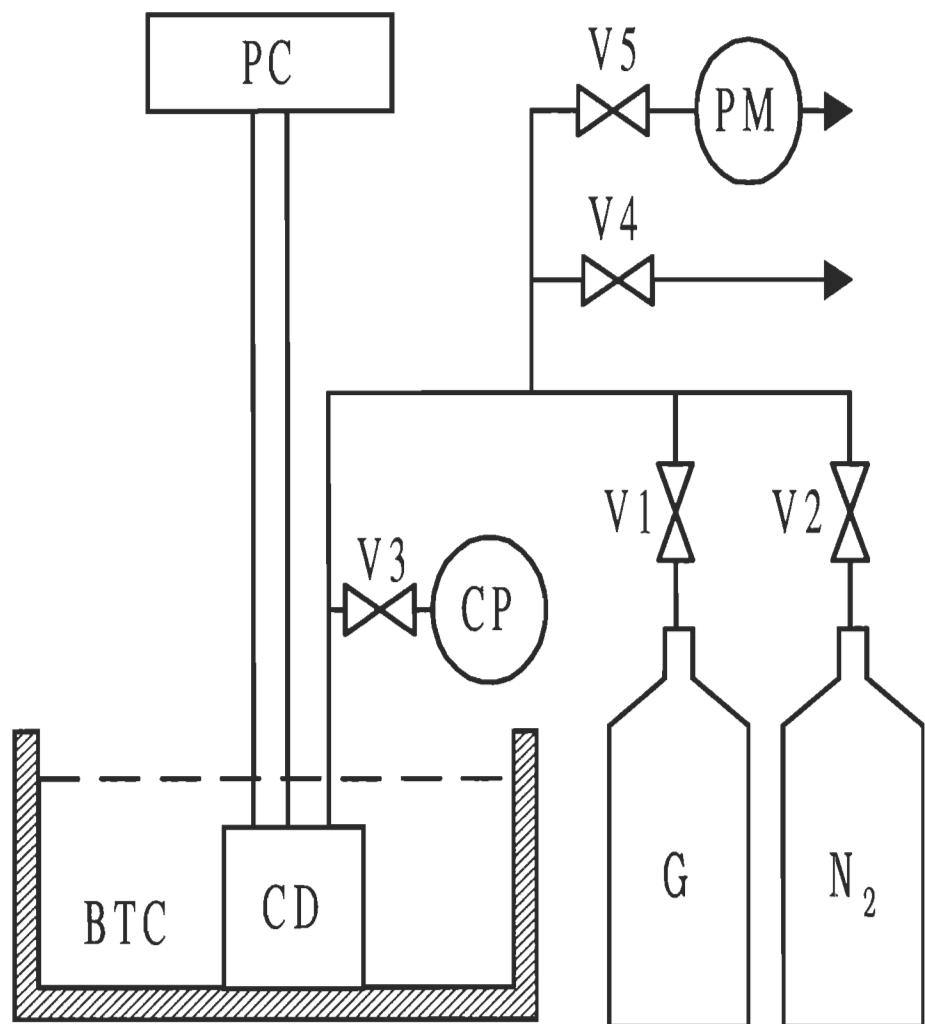


Figure III. 3. Schéma du montage diélectrique.

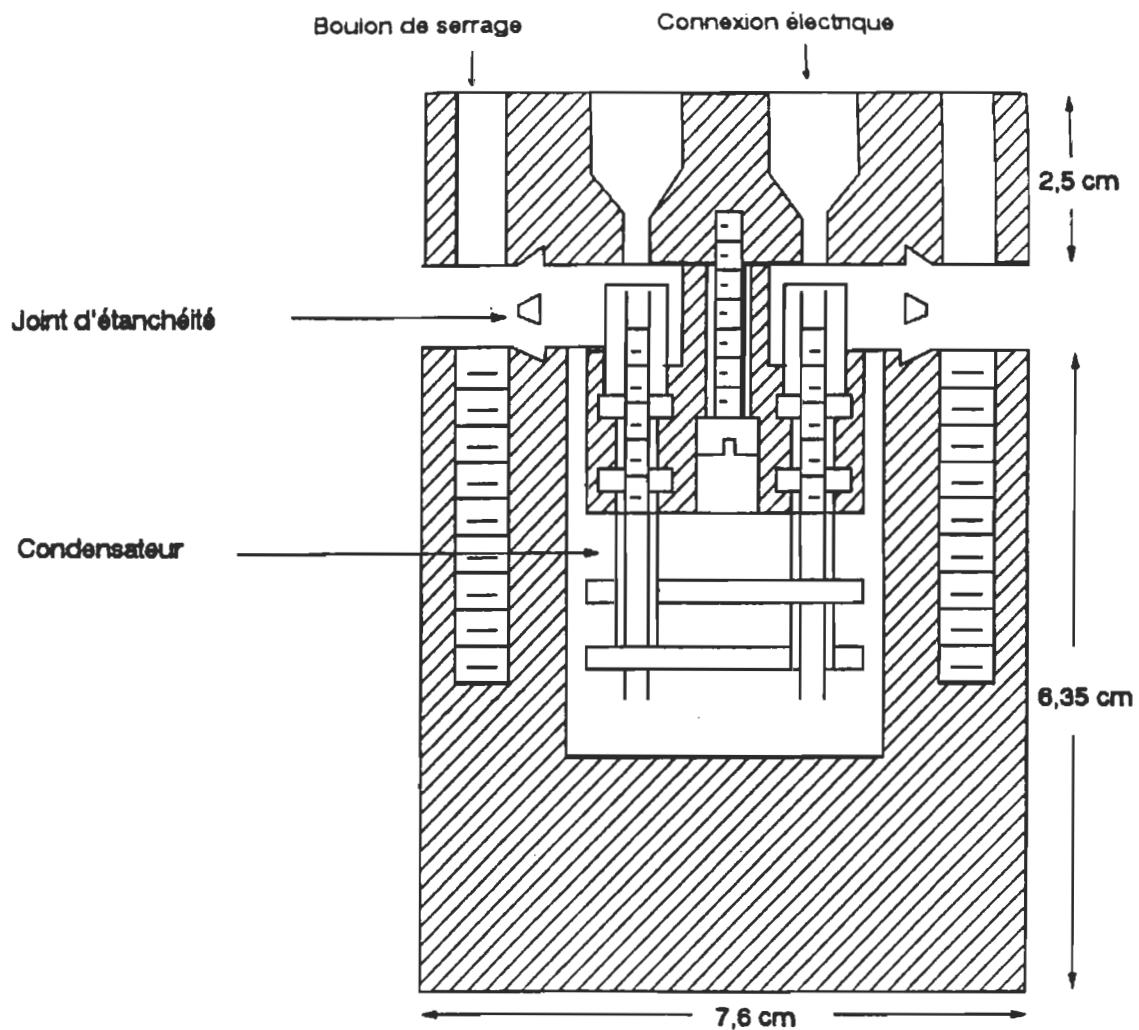


Figure III. 4. Vue de coupe de la cellule diélectrique [40].

le saturateur (S) qui contient de l'eau pure. L'excédent en goutte d'eau entraîné lors du séjour dans S est éliminé à l'aide d'un condenseur (C). Le nouveau mélange (GM) est récolté dans une bouteille et sa teneur en vapeur d'eau sera mesurée à l'aide de H, après que la stabilité thermodynamique soit atteinte.

III. 4 Systèmes de contrôle de température

III. 4. 1 *Cellules optiques*

L'environnement des cellules optiques est isolé dans un caisson isotherme en styrofoam et contrôlé en température par réchauffement de l'air, à l'aide d'ampoules électriques d'une puissance totale de 120 W. La précision du contrôleur proportionnel de température est de ± 0.1 K.

III. 4. 2 *Cellule diélectrique*

Lors des mesures de la permittivité diélectrique des échantillons de gaz en fonction de la pression, le long d'un isotherme, la cellule diélectrique est plongée dans un bain d'eau, à une température contrôlée à ± 0.05 K. La masse thermique de l'eau étant beaucoup plus stable que celle de l'air, les fluctuations de température sont moins importantes.

III. 4. 3 *Banc d'hygrométrie et laboratoire*

Les mélanges de gaz et de vapeur d'eau ont été réalisés à la température de la pièce, sans aucun contrôle de température, afin d'éviter les problèmes de condensation de la vapeur d'eau dans la bouteille de stockage du gaz mouillé et lors des transferts aux montages interférométrique et diélectrique.

La température du laboratoire est relativement stable (± 0.5 K) et l'humidité relative y est d'environ 40%.

III. 5 Support du montage optique différentiel

Le montage optique différentiel repose sur une table de granit ayant une de ses surfaces lisse. La table repose sur 4 pistons mobiles qui peuvent se déplacer verticalement de façon indépendante. Les pistons sont disposés à l'intérieur de tubes alimentés par de l'air comprimé, à une pression de 0.27 MPa. De cette manière, les vibrations provenant des basses fréquences sont grandement atténuées et leur influence sur la stabilité du compte des franges d'interférence devient négligeable.

III. 6 Principaux appareils utilisés pendant le projet

- Système interférométrique:
 1. Indicateur de pression nulle, modèle 2413-800, Ruska.
 2. Multimètre, modèle 177 DMM, Keithley.
 3. Contrôleur proportionnel de température, modèle 72, Yellow Spring Instrum., ± 0.1 K.
 4. Thermomètre Thermistor, modèle 8502-12, Cole-Parmer, ± 0.01 K.
- Banc d'hygrométrie:
 1. Hygromètre MCM, Alphadew HS1, Stephens Analytique, 0-100 ppmv, ± 0.1 ppmv.
 2. Hygromètre MCM, Dewmatic 600 D, Stephens Analytique, 0-1000 ppmv, $\pm 1\%$.
 3. Hygromètre digital LCD, modèle 3309-50, Cole-Parmer, ± 0.1 K.
- Montage diélectrique:
 1. Pont de capacitance, modèle 2500 A, 1 kHz, Andeen Hagerling, $\pm 10^{-6}$ pF.
 2. Bain à température contrôlée, modèle RTE-211, NESLAB, ± 0.01 K.

CHAPITRE IV: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

Les résultats expérimentaux (Δk et x) présentés sont ceux pour le SF₆ contaminé par du CO₂ à une température T égale à (294.1 ± 0.5) K, de 0.0 à 0.5 MPa et ceux du SF₆ contaminé par de la vapeur d'eau à (304.1 ± 0.1) K, de 0 à 1 MPa. Toutes les valeurs annoncées de Δk proviennent d'une moyenne sur trois mesures réalisées sur le même échantillon dans des conditions identiques de pression et de température. L'incertitude associée à chaque valeur moyenne de Δk correspond à l'intervalle maximal à l'intérieur duquel se répètent les trois mesures de Δk . La quantité x de contaminant est calculée à partir de la valeur de Δk moyen.

Les échantillons de SF₆/CO₂ ont été mesurés en premier afin de mener une étude de faisabilité de la méthode optique différentielle pour la détection de contaminants en phase gazeuse dans un gaz. Cette étape consistait à étudier le comportement et la réponse, à basses pressions (≤ 1 MPa) et à la température de la pièce, du montage différentiel à différentes concentrations de CO₂ et enfin, à établir une procédure expérimentale menant à des mesures rapides et fiables. Le choix du CO₂ comme contaminant-pilote est basé sur le fait que sa pression partielle de saturation (6.348 MPa [36]) est très élevée à la température de la pièce, ce qui permet de contourner les problèmes de condensation liés aux mesures de l'eau. Par la suite, le montage optique différentiel a été optimisé en améliorant le contrôle de température et sa stabilité mécanique, dans le but de détecter une quantité minimale de vapeur d'eau dans le SF₆.

Les mesures ont été réalisées en augmentant la pression P par étapes de 0.1 MPa pour les mélanges SF₆/CO₂ et par étapes de 0.05 MPa pour les mélanges SF₆/H₂O. À chaque palier de pression, on note la valeur de Δk , après avoir atteint l'équilibre thermodynamique. La valeur de la quantité de contaminant x dans le mélange est calculée selon l'équation (II-8) par le programme informatique COUNTER (voir l'Annexe II).

IV. 1 Évaluation théorique du seuil de détection de la MOD

La quantité minimale x_{min} détectable de contaminants en phase gazeuse dans un gaz peut être calculée, en considérant la résolution des différentes composantes du montage optique, la longueur du parcours optique (L) et l'influence de la température et de la pression sur l'indice de réfraction des constituants gazeux.

La démarche mathématique que l'on va utiliser fera intervenir le premier coefficient du viriel A_R de l'indice de réfraction des composants en phase gazeuse car il est invariant sous l'effet de la température pour les gaz non polaires [29] et décrit l'absence d'interactions moléculaires d'ordres élevés dans le domaine de basses pressions ($\leq 1 \text{ MPa}$) à l'intérieur duquel sont réalisées les mesures différentielles. De plus, considérons le cas du SF₆ contaminé par du CO₂ ou par la vapeur d'eau.

En utilisant la relation (II-7) pour les indices de réfraction du SF₆ pur et d'un contaminant en phase gazeuse en fonction de la pression et de la température, on a respectivement

$$n_{SF_6} \equiv 1 + \frac{3}{2}(A_R)_{SF_6} \frac{P}{RT} \quad (\text{IV-1})$$

$$n_C \equiv 1 + \frac{3}{2}(A_R)_C \frac{P}{RT} \quad (\text{IV-2})$$

où $(A_R)_{SF_6} = (11.330 \pm 0.015) \text{ cm}^3/\text{mole}$ [32], $(A_R)_{CO_2} = (6.664 \pm 0.015) \text{ cm}^3/\text{mole}$ [32] et $(A_R)_{H_2O} = 3.71 \text{ cm}^3/\text{mole}$ [41].

En isolant x de la relation (II-8) on obtient

$$x = \frac{2\lambda}{3L} \frac{RT}{P} \left[\frac{\Delta k}{(A_R)_{SF_6} - (A_R)_C} \right] \quad (\text{IV-3})$$

L'ordre de grandeur de la quantité minimale détectable de contaminant x_{min} sera essentiellement déterminé par la limite inférieure du compteur de franges d'interférence qui est $(\Delta k)_{min} = \pm 0.01$ frange. À partir de cette considération, on peut estimer la quantité minimale de contaminant dans le SF₆, en fonction de la pression, le long d'un isotherme, grâce à la relation

$$x_{min} = \frac{2\lambda}{3L} \frac{RT}{P} \left[\frac{(\Delta k)_{min}}{(A_R)_{SF_6} - (A_R)_C} \right]. \quad (\text{IV-4})$$

Il apparaît que la fraction molaire minimale détectable x_{min} de contaminant dans le SF₆ en phase gazeuse peut être évaluée à chaque niveau de pression, à 298 K, à partir uniquement du premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction A_R des constituants du mélange et de la longueur optique $L = (190.285 \pm 0.005)$ mm.

Si le contaminant est le CO₂, à $T = 298$ K et à la pression atmosphérique, le seuil de détection du montage interférométrique différentiel est estimé à

$$x_{min} \approx 115 \text{ ppmv.} \quad (\text{IV-5})$$

Dans le cas où le SF₆ est contaminé par de la vapeur d'eau, le seuil de détection, à 298 K et à la pression atmosphérique, est estimé à

$$x_{min} \approx 75 \text{ ppmv.} \quad (\text{IV-6})$$

IV. 2 Calcul de la fraction molaire x de contaminant dans un gaz

La fraction ou quantité de contaminant x dans un gaz est exprimée en ppmv ou en % et est obtenue à partir de l'équation (IV-3) où x est calculée directement à l'aide du programme informatique COUNTER (voir l'Annexe II), à une pression statique le long d'un isotherme. Les mesures différentielles de Δk menant à la valeur de x sont réalisées à basse pression afin de négliger les effets d'interaction entre molécules et la variation du

facteur de compressibilité du SF₆ est considérée négligeable aux faibles pressions de mesure. Les mesures sont aussi effectuées à une température loin des paramètres critiques des composants du mélange étudié: $T_C = 318.70$ K et $P_C = 3.76$ MPa pour le SF₆, $T_C = 304.21$ K et $P_C = 7.39$ MPa pour le CO₂ et $T_C = 647.15$ K et $P_C = 21.83$ MPa pour la vapeur d'eau [36]. Dans le cas des mélanges SF₆/CO₂, la pression et la température maximales d'opération sont respectivement (0.500 ± 0.001) MPa et (294.1 ± 0.5) K. Pour les mélanges SF₆/H₂O, la pression et la température maximales d'opération sont respectivement (1.000 ± 0.001) MPa et (304.1 ± 0.1) K.

IV. 3 Mesure de la teneur en eau des mélanges SF₆/H₂O

Les mélanges SF₆/H₂O préparés sur le banc d'hygrométrie (voir la section II. 3) sont laissés au repos pendant une période de douze heures environ pour s'assurer de leur homogénéité. On a obtenu quatre mélanges non saturés en vapeur d'eau dont la teneur a été mesurée à l'aide de la méthode diélectrique pour les deux premiers mélanges contenant plus de 1000 ppmv de H₂O et à l'aide de l'hygromètre de type capacitif MCM Dewmatic 600 D pour les deux autres contenant moins de 1000 ppmv.

IV. 3. 1 Calcul de x à partir de $(A_\epsilon)_M$

La méthode diélectrique a été utilisée essentiellement pour mesurer des échantillons de SF₆ contaminé par de la vapeur d'eau dont la teneur x excède 1000 ppmv. À partir de la valeur de $(A_\epsilon)_M$, on peut calculer la quantité x de vapeur d'eau dans le mélange à l'aide de l'équation (I-11) pour un mélange binaire en phase gazeuse

$$(A_\epsilon)_M = [1 - x](A_\epsilon)_{SF_6} + x(A_\epsilon)_{H_2O}. \quad (\text{IV-7})$$

La valeur de x est alors déduite de l'expression

$$x = \frac{(A_\epsilon)_M - (A_\epsilon)_{SF_6}}{(A_\epsilon)_{H_2O} - (A_\epsilon)_{SF_6}} \quad (\text{IV-8})$$

où $(A_\epsilon)_{SF_6} = (16.533 \pm 0.006) \text{ cm}^3/\text{mole}$ [31] et $(A_\epsilon)_{H_2O} = (73.6 \pm 0.1) \text{ cm}^3/\text{mole}$ [42].

IV. 3. 1. 1 Détermination du premier coefficient du viriel A_ϵ

En exprimant la relation (I-8) en fonction de (CM) [31], on peut calculer le premier coefficient du viriel de la permittivité $(A_\epsilon)_M$ d'un mélange gazeux homogène avec précision ($\pm 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mole}$) par analyse numérique de l'équation suivante

$$CM\left(\frac{RT}{P}\right) = (A_\epsilon)_M + \frac{(B_\epsilon)_M - (A_\epsilon)_M(B)_M}{(A_\epsilon)_M} CM + \dots \quad (\text{IV-9})$$

La détermination du premier coefficient du viriel $(A_\epsilon)_M$ se fait en procédant à un paramétrage polynômial de degré un de l'équation (IV-9) et sa valeur est donnée par l'ordonnée à l'origine de la courbe représentative de cette équation. L'incertitude annoncée correspond à trois déviations standards. Les figures IV. 1 et IV. 2 donnent respectivement les courbes $CM \cdot RT/P$ en fonction de CM , pour les deux échantillons de SF_6 mouillé et les valeurs de $\epsilon - 1$ et de $CM \cdot RT/P$ sont présentées dans les tableaux IV. 1 et IV. 2. On obtient respectivement $(A_\epsilon)_M = (16.618 \pm 0.006) \text{ cm}^3/\text{mole}$ et $(A_\epsilon)_M = (16.604 \pm 0.006) \text{ cm}^3/\text{mole}$ pour le premier et le deuxième échantillon.

En insérant les valeurs respectives de $(A_\epsilon)_M$ dans l'équation (IV-8), nous avons obtenu les deux mélanges homogènes SF_6/H_2O ($1489 \pm 140 \text{ ppmv}$) et SF_6/H_2O ($1244 \pm 140 \text{ ppmv}$) (voir le tableau IV. 3).

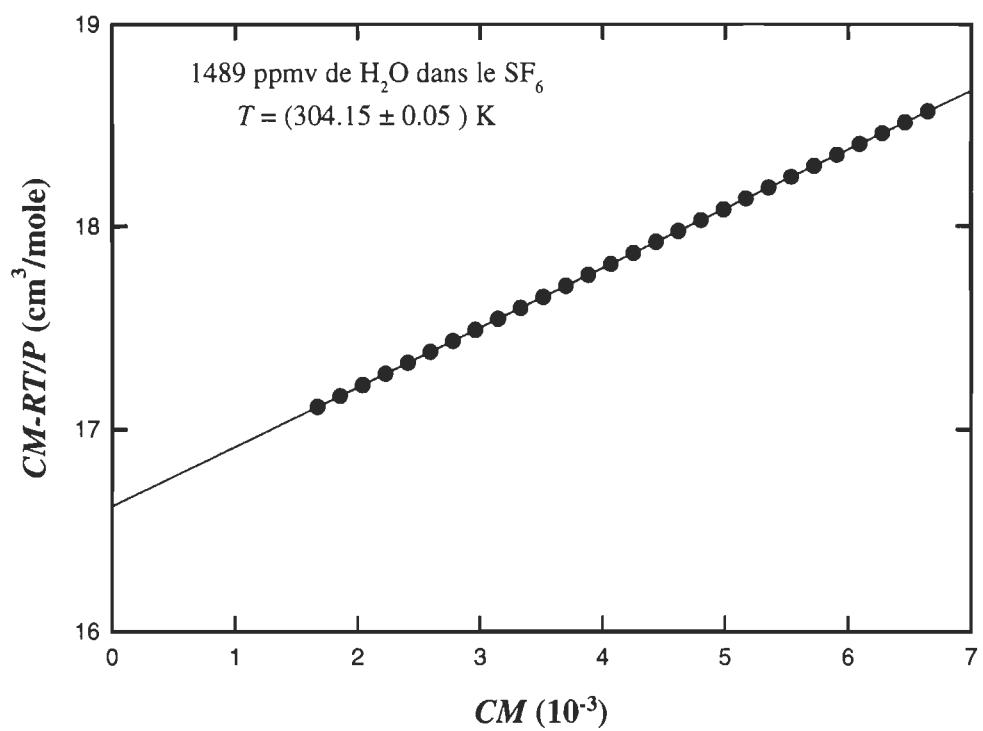


Figure IV. 1. Courbe expérimentale de $CM \cdot RT/P$ en fonction de CM pour le SF_6 contaminé par 1489 ppmv de vapeur d'eau, à (304.15 ± 0.05) K.

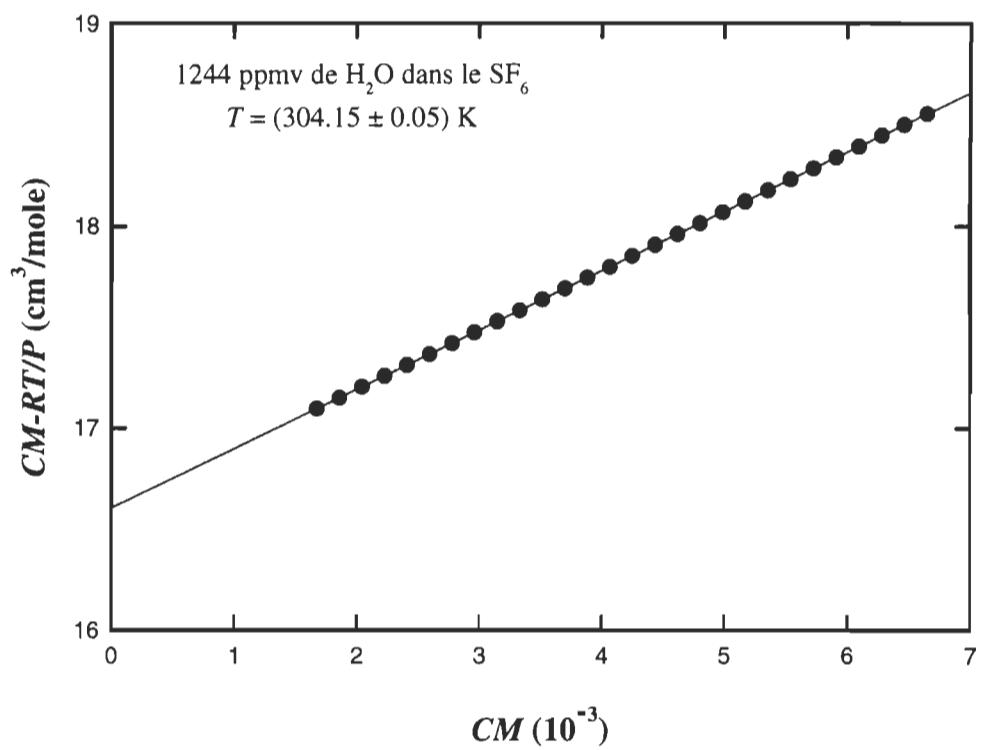


Figure IV. 2. Courbe expérimentale de $CM \cdot RT/P$ en fonction de CM pour le SF_6 contaminé par 1244 ppmv de vapeur d'eau, à (304.15 ± 0.05) K.

Tableau IV. 1. Valeurs de $(\varepsilon_M - 1)$ et de $CM \cdot RT / P$ en fonction de la pression, pour l'échantillon SF₆/H₂O (1489 ± 140) ppmv, à (304.15 ± 0.05) K.

P ± 0.001 MPa	$\varepsilon_M - 1$ $\pm 5 \times 10^{-6}$	CM	$CM \cdot RT / P$ $\pm 1 \times 10^{-3}$ cm ³ /mole
0.200	0.004064	0.001353	17.109
0.225	0.004588	0.001527	17.163
0.250	0.005114	0.001702	17.217
0.275	0.005645	0.001878	17.271
0.300	0.006178	0.002055	17.325
0.325	0.006715	0.002233	17.379
0.350	0.007255	0.002412	17.433
0.375	0.007799	0.002593	17.487
0.400	0.008346	0.002774	17.541
0.425	0.008897	0.002957	17.595
0.450	0.009451	0.003140	17.649
0.475	0.010008	0.003325	17.703
0.500	0.010569	0.003510	17.757
0.550	0.011666	0.003873	17.811
0.575	0.012235	0.004062	17.865
0.600	0.012808	0.004251	17.919
0.650	0.013923	0.004619	17.973
0.700	0.015045	0.004989	18.027
0.750	0.016174	0.005362	18.081
0.800	0.017310	0.005737	18.135
0.850	0.018453	0.006113	18.189
0.900	0.019605	0.006492	18.243
0.950	0.020763	0.006873	18.297
1.000	0.021929	0.007256	18.351

Tableau IV. 1. Suite.

P	$\varepsilon_M - 1$	CM	$CM \cdot RT / P$
± 0.001 MPa	$\pm 5 \times 10^{-6}$		$\pm 1 \times 10^{-3}$ cm ³ /mole
1.050	0.023102	0.007641	18.405
1.100	0.024282	0.008029	18.459
1.200	0.026588	0.008784	18.513
1.300	0.028910	0.009544	18.567

Tableau IV. 2. Valeurs de $(\epsilon_M - 1)$ et de $CM \cdot RT / P$ en fonction de la pression, pour l'échantillon SF₆/H₂O (1244 ± 140) ppmv, à (304.15 ± 0.05) K.

P ± 0.001 MPa	$\epsilon_M - 1$ $\pm 5 \times 10^{-6}$	CM	$CM \cdot RT / P$ $\pm 1 \times 10^{-3}$ cm ³ /mole
0.200	0.004061	0.001352	17.095
0.225	0.004584	0.001525	17.149
0.250	0.005110	0.001700	17.203
0.275	0.005640	0.001876	17.257
0.300	0.006173	0.002053	17.311
0.325	0.006710	0.002231	17.365
0.350	0.007250	0.002410	17.419
0.375	0.007793	0.002591	17.473
0.400	0.008340	0.002772	17.527
0.425	0.008890	0.002954	17.581
0.450	0.009443	0.003138	17.635
0.475	0.010000	0.003322	17.689
0.500	0.010561	0.003508	17.743
0.550	0.011657	0.003870	17.797
0.575	0.012226	0.004058	17.851
0.600	0.012798	0.004248	17.905
0.650	0.013912	0.004616	17.959
0.700	0.015033	0.004986	18.013
0.750	0.016161	0.005358	18.067
0.800	0.017296	0.005732	18.121
0.850	0.018439	0.006109	18.175
0.900	0.019589	0.006487	18.229
0.950	0.020747	0.006868	18.283
1.000	0.021912	0.007251	18.337

Tableau IV. 2. Suite.

P	$\varepsilon_M - 1$	CM	$CM \cdot RT / P$
± 0.001 MPa	$\pm 5 \times 10^{-6}$		$\pm 1 \times 10^{-3}$ cm ³ /mole
1.050	0.023084	0.007636	18.391
1.100	0.024264	0.008023	18.445
1.200	0.026567	0.008778	18.499
1.300	0.028888	0.009537	18.553

Tableau IV. 3. Fraction molaire de vapeur d'eau dans le SF₆ en fonction du coefficient du viriel A_ε de l'échantillon mesuré.

Échantillon	A_ε (cm ³ /mole)	x (ppmv)
SF ₆ [32]	16.533 ± 0.006	0
SF ₆ /H ₂ O	16.604 ± 0.006	1244 ± 140
SF ₆ /H ₂ O	16.618 ± 0.006	1489 ± 140
H ₂ O [42]	73.6 ± 0.1	-

IV. 3. 2 Échantillons mesurés à l'aide de l'hygromètre de type capacitif

Les mélanges dont la quantité d'eau est supérieure à 1000 ppmv d'eau sont dilués, c'est-à-dire que leur concentration en eau est diminuée en ajoutant du SF₆ sec jusqu'à la concentration désirée, en se basant sur l'équation (II-18). Les échantillons obtenus sont laissés au repos pendant une période de douze heures environ pour s'assurer de leur homogénéité puis sont mesurés à l'aide de l'hygromètre MCM DEWMATIC 600 D opérant sur une plage de 0 à 1000 ppmv d'eau. Nous avons obtenu les deux mélanges SF₆/H₂O (350 ± 25 ppmv) et SF₆/H₂O (700 ± 50 ppmv).

IV. 4 Résultats obtenus par la MOD

Les résultats que nous présentons ici sont ceux des deux mélanges SF₆/CO₂ et ceux des quatre mélanges SF₆/H₂O mesurés à l'aide de la MOD. Les mélanges SF₆/CO₂ ont été préparés par Air Liquide et leurs compositions molaires sont: SF₆ (99.51%)/CO₂ (0.49%) et SF₆ (89.5%)/CO₂ (10.5%) respectivement pour les premier et deuxième échantillons. L'incertitude certifiée par le fournisseur sur les fractions molaires de chaque constituant de ces deux mélanges est de 1%.

Les mélanges SF₆/H₂O ont été préparés et mesurés dans nos laboratoires à l'aide des méthodes diélectrique et hygrométrique décrites plus tôt aux sections II. 3 et II. 4. Nous avons obtenu quatre échantillons de SF₆ contaminé par (1489 ± 140), (1244 ± 140), (700 ± 50) et (350 ± 25) ppmv de vapeur d'eau.

Les courbes expérimentales montrant la dépendance en pression P (MPa) du différentiel de nombre de franges Δk sont présentées aux figures IV. 3 et IV. 4 respectivement pour les mélanges SF₆/CO₂ et SF₆/H₂O. Les valeurs de Δk sont présentées en détails dans les tableaux IV. 4 à IV. 9 pour les deux types d'échantillon et la valeur de la fraction molaire x de contaminant est rapportée dans les mêmes tableaux.

La MOD mesure (0.51 ± 0.02)% et (10.45 ± 0.47)% de CO₂ dans le SF₆ à une température égale à (294.1 ± 0.5) K, de (0.100 ± 0.001) MPa à (0.500 ± 0.001) MPa, avec

la cellule de parcours optique égale à (190.285 ± 0.005) mm. Dans les tableaux IV. 4 et IV. 5, on peut voir que le différentiel de franges Δk est respectivement (2.37 ± 0.01) et (50.47 ± 1.30) franges pour 0.49% et 10.5% de CO₂ dans le SF₆, à (0.500 ± 0.001) MPa.

Dans le cas des mélanges SF₆/H₂O, les tableaux IV. 6 à IV. 9 montrent que la MOD mesure (2.01 ± 0.04) et (1.58 ± 0.07) franges à (304.1 ± 0.1) K et à (1.000 ± 0.001) MPa respectivement pour (1489 ± 140) et (1244 ± 140) ppmv de vapeur d'eau dans le SF₆. La quantité x de H₂O est calculée à partir de l'équation II-8 et on obtient (1485 ± 34) et (1168 ± 53) ppmv, ce qui concorde bien avec les valeurs mesurées à l'aide de la méthode diélectrique. Nous avons mesuré des variations maximales du nombre de franges de (0.95 ± 0.07) et (0.47 ± 0.03) à (304.1 ± 0.1) K et à (1.000 ± 0.001) MPa, respectivement pour les mélanges SF₆ contaminé par (700 ± 50) et (350 ± 25) vapeur d'eau. Le calcul de la fraction molaire x à l'aide de l'équation II-8 donne les valeurs moyennes (702 ± 47) et (352 ± 40) ppmv de vapeur d'eau dans le SF₆. Ces deux derniers résultats obtenus par la méthode différentielle s'accordent très bien avec les valeurs mesurées à l'aide de l'hygromètre MCM, Dewmatic 600 D (voir le tableau IV. 11).

Les incertitudes sur la valeur de x sont respectivement 4.50% et 3.92% pour les mélanges SF₆ contaminé par 10.5% et 0.49% de CO₂ (voir la figure IV. 5) sur la plage de pression 0.0 à 0.5 MPa. Elles sont respectivement 2%, 4%, 7% et 11% pour les mélanges de SF₆ contaminé par (1489 ± 140) , (1244 ± 140) , (700 ± 50) et (350 ± 25) ppmv de vapeur d'eau (voir la figure IV. 6), sur la plage de pression 0.2 à 1.0 MPa. Dans le cas des mélanges SF₆/H₂O, on observe une augmentation de l'incertitude sur la fraction molaire x , au fur et à mesure que le taux de contamination diminue. En effet, avec le parcours optique L égal à (190.285 ± 0.005) mm de la cellule utilisée pendant toute la durée de l'expérimentation, la précision du compteur électronique étant de ± 0.01 frange, la MOD ne différencie pas le SF₆ pur d'un mélange dont la teneur en contaminant tend vers son seuil de détection. L'augmentation de cette incertitude sur x est aussi manifeste lorsque les mesures différentes sont réalisées proche de la pression atmosphérique à laquelle la stabilité thermodynamique du système gazeux est fortement influencée. Cette tendance n'est pas manifeste pour les mélanges SF₆/CO₂ pour lesquels on observe que la dispersion des valeurs de Δk autour de leur valeur moyenne se fait à l'intérieur d'un intervalle de franges plus large pour 10.5% de CO₂ que pour 0.49% de CO₂ dans le SF₆.

Il faut noter que le calcul de Δk moyen à partir de trois valeurs expérimentales n'est pas statistiquement pertinent dans la mesure où ce nombre d'essais n'est pas assez grand pour obtenir une meilleure fiabilité des résultats. Cependant, dans le cadre de cette étude, cette approche a été jugée satisfaisante pour développer la MOD étant donné les quantités d'échantillons disponibles. Néanmoins, il apparaît que la MOD est précise. En effet, en faisant une moyenne des valeurs de x sur la plage de (0.100 ± 0.001) MPa à (0.500 ± 0.001) MPa, on obtient $(10.45 \pm 0.47)\%$ et $(0.51 \pm 0.02)\%$ de CO₂ dans le SF₆ avec un écart relatif (ou déviation) maximum de 4.08% par rapport aux valeurs du fournisseur Air Liquide (voir le tableau IV. 10). De plus, la capacité de détection de la MOD est comparable à celle de l'hygromètre Dewmatic 600 D. Sur la plage de (0.200 ± 0.001) MPa à (1.000 ± 0.001) MPa, on a respectivement (702 ± 47) et (352 ± 40) ppmv de H₂O dans le SF₆, comparativement à (700 ± 50) et (350 ± 25) ppmv, ce qui montre que les valeurs se recoupent à l'intérieur de leurs limites d'incertitude (voir le tableau IV. 11). Soulignons que la quantité de contaminant dans le mélange peut être déterminée très rapidement (en 5 minutes environ après avoir équilibré les pressions) et que le montage optique ne nécessite pas de calibration.

Finalement, la MOD peut être utilisée pour la détection de contaminant en phase gazeuse en plus faibles quantité ou de faible indice de réfraction (faible pression de vapeur) dans un gaz. Pour ce faire, les performances de la MOD doivent être optimisées en augmentant le parcours optique L et en améliorant le contrôle de température de la cellule optique.

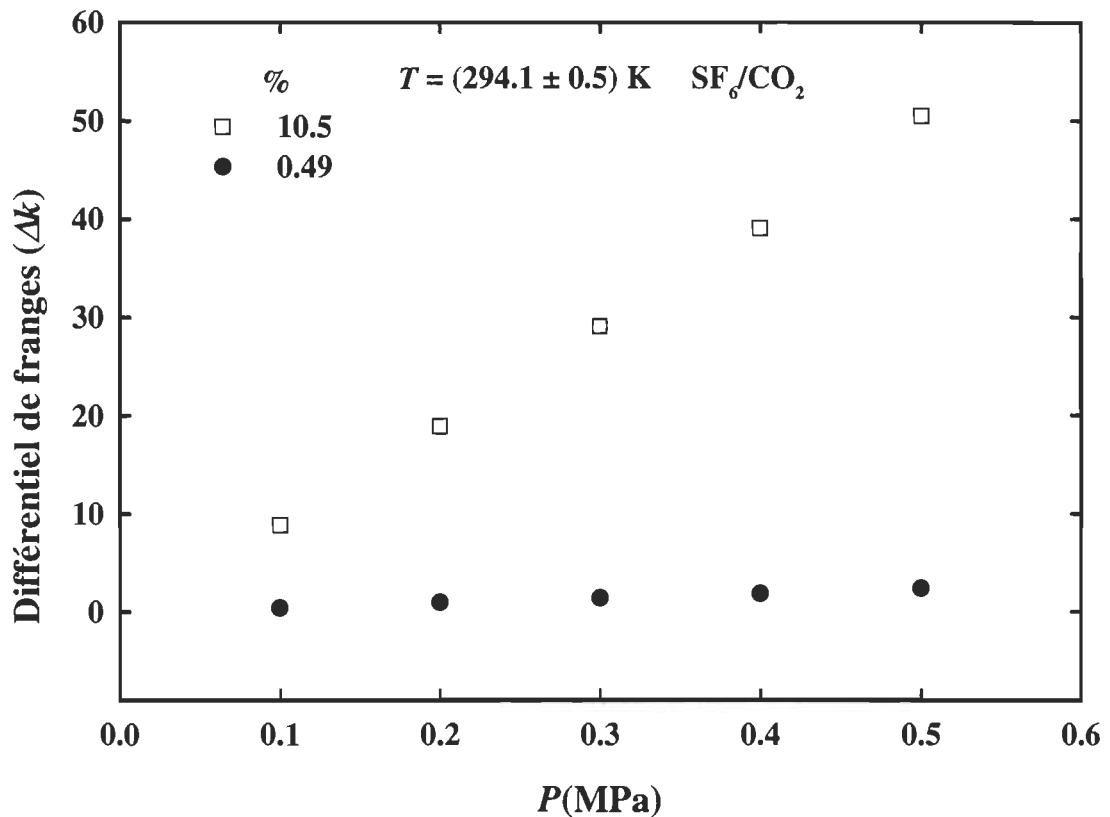


Figure IV. 3. Courbe expérimentale du différentiel du nombre de franges Δk en fonction de la pression P (MPa) pour le SF_6 contaminé par (10.5 et 0.49)% de CO_2 , à (294.1 ± 0.5) K.

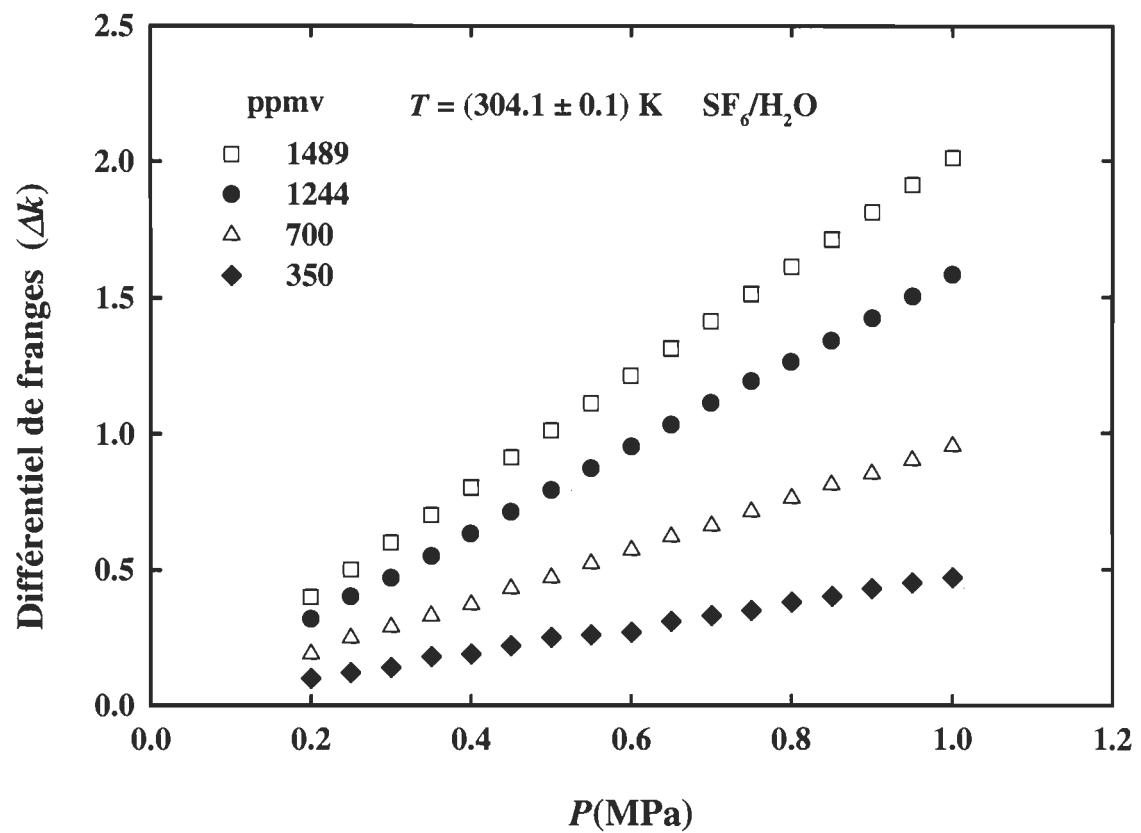


Figure IV. 4. Courbe expérimentale du différentiel du nombre de franges Δk en fonction de la pression P (MPa) pour le SF_6 contaminé par (1489, 1244, 700 et 350) ppmv de vapeur d'eau, à (304.1 ± 0.1) K.

Tableau IV. 4. Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et (Δk)_{*C*} calculé pour le mélange SF₆/CO₂ (10.5 ± 0.1)%, à (294.1 ± 0.5) K.

P (± 0.001 MPa)	(Δk) _{<i>C</i>}	(Δk)	x (%)
0.100	9.80 ± 0.08	8.83 ± 0.90	10.35 ± 1.05
0.200	18.91 ± 0.18	18.88 ± 0.80	10.47 ± 0.44
0.300	29.07 ± 0.28	29.06 ± 1.10	10.49 ± 0.40
0.400	39.05 ± 0.38	39.03 ± 0.75	10.47 ± 0.20
0.500	50.48 ± 0.49	50.47 ± 1.30	10.49 ± 0.27

Tableau IV. 5. Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et (Δk)_{*C*} calculé pour le mélange SF₆/CO₂ (0.490 ± 0.005)%, à (294.1 ± 0.5) K.

P (± 0.001 MPa)	(Δk) _{<i>C</i>}	(Δk)	x (%)
0.100	0.41 ± 0.01	0.42 ± 0.02	0.49 ± 0.02
0.200	0.88 ± 0.01	0.93 ± 0.04	0.55 ± 0.02
0.300	1.35 ± 0.01	1.36 ± 0.02	0.50 ± 0.01
0.400	1.81 ± 0.02	1.83 ± 0.01	0.51 ± 0.01
0.500	2.35 ± 0.02	2.37 ± 0.01	0.51 ± 0.01

Tableau IV. 6. Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et $(\Delta k)_C$ calculé pour le mélange SF₆/H₂O (1489 ± 140 ppmv), à (304.1 ± 0.1) K.

P (± 0.001 MPa)	$(\Delta k)_C$	(Δk)	x (ppmv)
0.200	0.41 ± 0.04	0.40 ± 0.01	1478 ± 37
0.250	0.51 ± 0.04	0.50 ± 0.01	1471 ± 29
0.300	0.61 ± 0.05	0.60 ± 0.01	1478 ± 25
0.350	0.71 ± 0.06	0.70 ± 0.02	1473 ± 42
0.400	0.82 ± 0.07	0.80 ± 0.02	1470 ± 37
0.450	0.92 ± 0.08	0.91 ± 0.02	1491 ± 33
0.500	1.02 ± 0.09	1.01 ± 0.02	1486 ± 29
0.550	1.12 ± 0.10	1.11 ± 0.02	1488 ± 27
0.600	1.22 ± 0.11	1.21 ± 0.02	1490 ± 25
0.650	1.32 ± 0.12	1.31 ± 0.03	1487 ± 34
0.700	1.42 ± 0.13	1.41 ± 0.03	1489 ± 32
0.750	1.52 ± 0.14	1.51 ± 0.03	1486 ± 29
0.800	1.62 ± 0.14	1.61 ± 0.03	1487 ± 28
0.850	1.73 ± 0.15	1.71 ± 0.04	1485 ± 35
0.900	1.83 ± 0.16	1.81 ± 0.04	1486 ± 33
0.950	1.93 ± 0.17	1.91 ± 0.04	1488 ± 31
1.000	2.03 ± 0.18	2.01 ± 0.04	1485 ± 30

Tableau IV. 7. Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et $(\Delta k)_c$ calculé pour le mélange SF₆/H₂O (1244 ± 140 ppmv), à (304.1 ± 0.1) K.

P (± 0.001 MPa)	$(\Delta k)_c$	(Δk)	x (ppmv)
0.200	0.34 ± 0.03	0.32 ± 0.02	1182 ± 74
0.250	0.42 ± 0.03	0.40 ± 0.02	1177 ± 59
0.300	0.50 ± 0.04	0.47 ± 0.02	1158 ± 49
0.350	0.59 ± 0.05	0.55 ± 0.03	1158 ± 63
0.400	0.67 ± 0.05	0.63 ± 0.02	1157 ± 37
0.450	0.76 ± 0.06	0.71 ± 0.03	1163 ± 49
0.500	0.84 ± 0.07	0.79 ± 0.03	1162 ± 44
0.550	0.92 ± 0.07	0.87 ± 0.03	1167 ± 40
0.600	1.01 ± 0.08	0.95 ± 0.03	1170 ± 37
0.650	1.09 ± 0.09	1.03 ± 0.03	1169 ± 34
0.700	1.17 ± 0.09	1.11 ± 0.04	1172 ± 42
0.750	1.26 ± 0.10	1.19 ± 0.05	1171 ± 49
0.800	1.34 ± 0.11	1.26 ± 0.05	1164 ± 46
0.850	1.43 ± 0.11	1.34 ± 0.05	1163 ± 43
0.900	1.51 ± 0.12	1.42 ± 0.06	1166 ± 49
0.950	1.59 ± 0.13	1.50 ± 0.06	1168 ± 47
1.000	1.68 ± 0.13	1.58 ± 0.07	1168 ± 52

Tableau IV. 8. Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et (Δk)_{*C*} calculé pour le mélange SF₆/H₂O (700 ± 50 ppmv), à (304.1 ± 0.1) K.

P (± 0.001 MPa)	$(\Delta k)_C$	(Δk)	x (ppmv)
0.200	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.02	702 ± 74
0.250	0.24 ± 0.02	0.25 ± 0.02	736 ± 59
0.300	0.28 ± 0.02	0.29 ± 0.02	714 ± 49
0.350	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.03	695 ± 63
0.400	0.38 ± 0.03	0.37 ± 0.02	680 ± 37
0.450	0.43 ± 0.03	0.43 ± 0.03	704 ± 49
0.500	0.48 ± 0.03	0.47 ± 0.03	692 ± 44
0.550	0.52 ± 0.04	0.52 ± 0.03	697 ± 40
0.600	0.57 ± 0.04	0.57 ± 0.03	702 ± 37
0.650	0.62 ± 0.04	0.62 ± 0.03	704 ± 34
0.700	0.66 ± 0.05	0.66 ± 0.04	697 ± 42
0.750	0.71 ± 0.05	0.71 ± 0.04	699 ± 39
0.800	0.76 ± 0.05	0.76 ± 0.05	702 ± 46
0.850	0.81 ± 0.06	0.81 ± 0.05	703 ± 43
0.900	0.85 ± 0.06	0.85 ± 0.06	698 ± 49
0.950	0.90 ± 0.06	0.90 ± 0.06	701 ± 47
1.000	0.95 ± 0.07	0.95 ± 0.07	702 ± 52

Tableau IV. 9. Valeurs mesurées de la quantité de contaminant x et comparaison entre le différentiel de franges (Δk) mesuré et $(\Delta k)_C$ calculé pour le mélange SF₆/H₂O (350 ± 25 ppmv), à (304.1 ± 0.1) K.

P (± 0.001 MPa)	$(\Delta k)_C$	(Δk)	x (ppmv)
0.200	0.09 ± 0.01	0.10 ± 0.02	370 ± 74
0.250	0.12 ± 0.01	0.12 ± 0.02	353 ± 59
0.300	0.14 ± 0.01	0.14 ± 0.02	345 ± 49
0.350	0.17 ± 0.01	0.18 ± 0.03	379 ± 63
0.400	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.02	349 ± 37
0.450	0.21 ± 0.02	0.22 ± 0.03	360 ± 49
0.500	0.24 ± 0.02	0.25 ± 0.03	368 ± 44
0.550	0.26 ± 0.02	0.26 ± 0.03	349 ± 40
0.600	0.28 ± 0.02	0.27 ± 0.03	333 ± 37
0.650	0.31 ± 0.02	0.31 ± 0.03	352 ± 34
0.700	0.33 ± 0.02	0.33 ± 0.03	348 ± 32
0.750	0.36 ± 0.02	0.35 ± 0.03	344 ± 29
0.800	0.38 ± 0.03	0.38 ± 0.03	351 ± 28
0.850	0.40 ± 0.03	0.40 ± 0.03	347 ± 26
0.900	0.43 ± 0.03	0.43 ± 0.03	353 ± 25
0.950	0.45 ± 0.03	0.45 ± 0.03	350 ± 23
1.000	0.47 ± 0.03	0.47 ± 0.03	347 ± 22

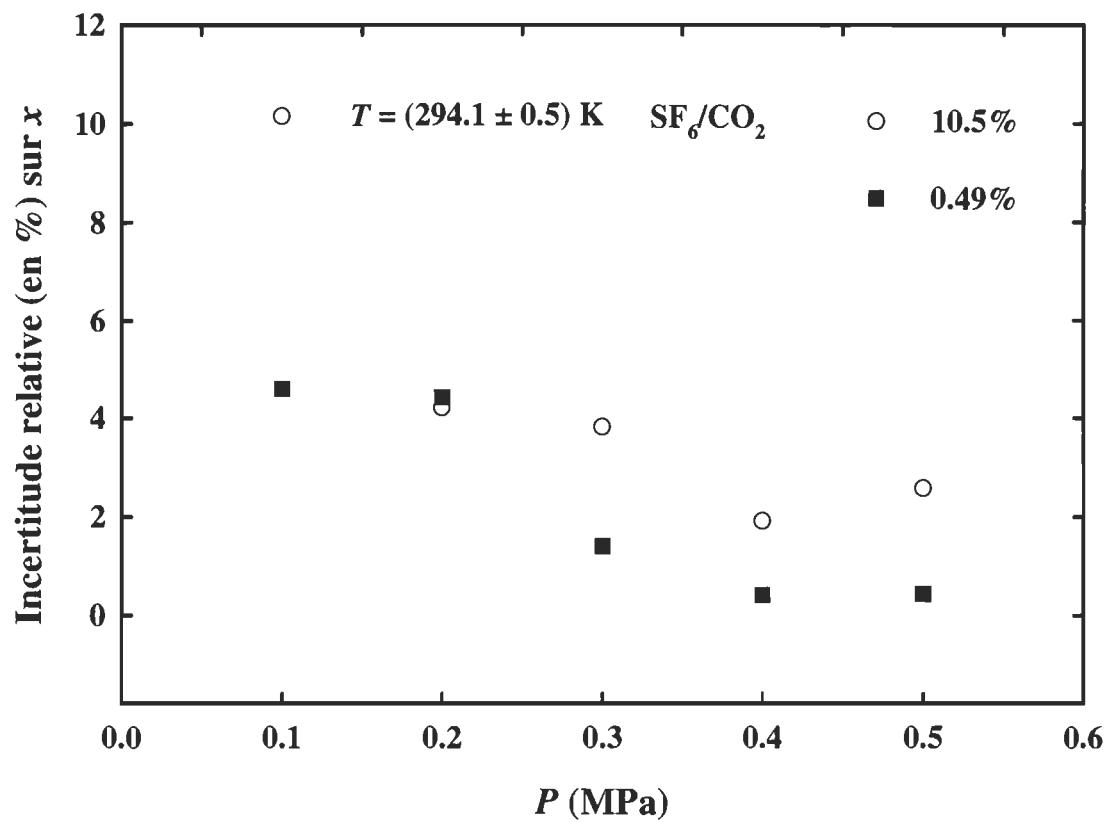


Figure IV. 5. Courbe expérimentale de l'incertitude sur la quantité de contaminant $x\%$ en fonction de la pression P (MPa) pour le SF₆ contaminé par (10.5 et 0.49)% de CO₂, à (294.1 ± 0.5) K.

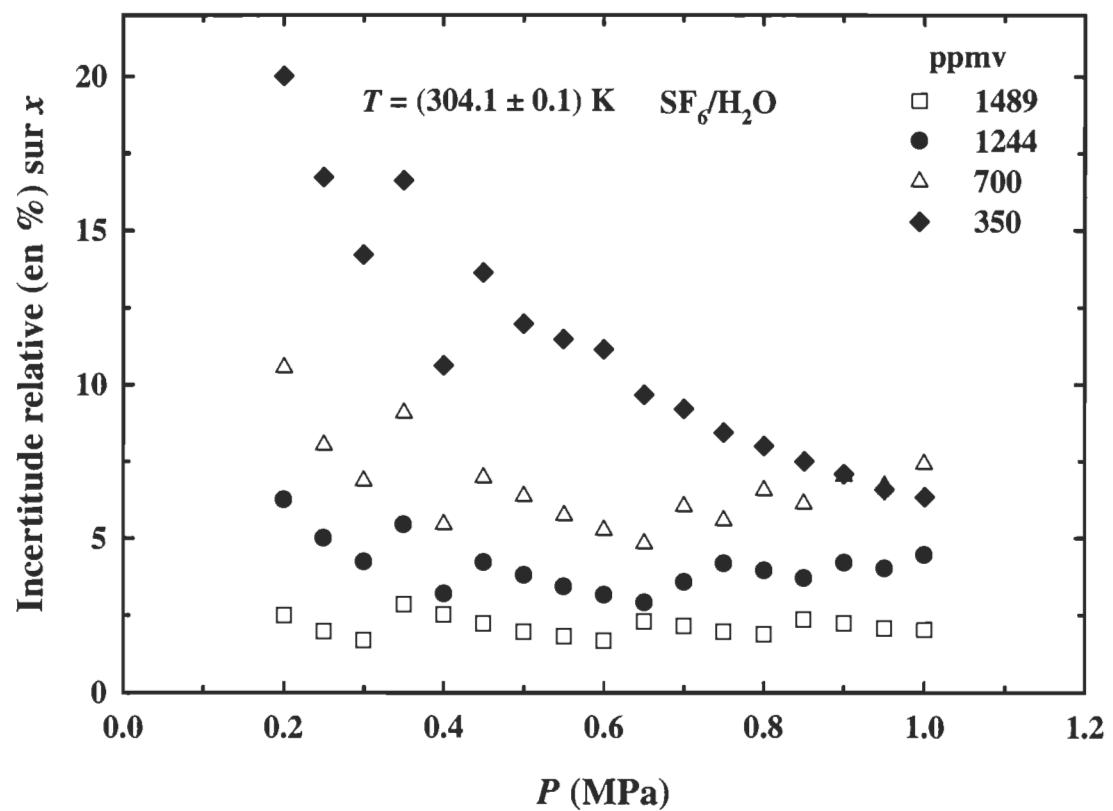


Figure IV.6. Courbe expérimentale de l'incertitude sur la quantité de contaminant x ppmv en fonction de la pression P (MPa) pour le SF_6 contaminé par (1489, 1244, 700 et 350) ppmv de vapeur d'eau, à (304.1 ± 0.1) K.

Tableau IV. 10. Comparaison entre nos valeurs mesurées x_n de CO₂ dans le SF₆ à l'aide de la méthode optique différentielle et les valeurs x obtenues par Air Liquide.

x_n (%)	x ($\pm 1\%$)
10.45 ± 0.47	10.5
0.51 ± 0.02	0.49

Tableau IV. 11. Comparaison entre nos valeurs mesurées x_n de vapeur d'eau dans le SF₆ à l'aide de la méthode optique différentielle, les valeurs x_e obtenues à l'aide des mesures diélectriques et x_h obtenues à l'aide de l'hygromètre (MCM, DEWMATIC 600 D).

x_n (ppmv)	x_e (ppmv)	x_h (ppmv)
1483 ± 34	1489 ± 140	-
1168 ± 53	1244 ± 140	-
702 ± 47	-	700 ± 50
352 ± 40	-	350 ± 25

CONCLUSION

Au terme de ce projet, on constate que la détection du dioxyde de carbone (CO_2) et de la vapeur d'eau dans l'hexafluorure de soufre (SF_6) en phase gazeuse par la méthode optique différentielle (MOD) a été réalisée avec succès.

On a remarqué que la MOD est très rigoureuse, simple, rapide et précise. En effet, les résultats expérimentaux obtenus s'accordent avec les valeurs attendues et la précision de la MOD est comparable à celle de méthodes éprouvées telle la méthode diélectrique, pour des échantillons contenant plus de 1000 ppmv de vapeur d'eau. Pour des échantillons contenant moins de 1000 ppmv de vapeur d'eau, la précision de la MOD est comparable à celle de l'hygromètre MCM, Dewmatic 600 D.

Dans ce contexte, on constate que la MOD, de la même manière que les méthodes chimiques et électriques permet d'obtenir des résultats précis et fiables. La MOD est sensible et simplifie la détection de faibles quantités de contaminants en phase gazeuse dans un gaz, sans compromettre la précision des mesures et de plus, elle est opérationnelle à basse pression ($\leq 1 \text{ MPa}$). Soulignons aussi que la MOD, en plus d'avoir un temps de réponse rapide, a une plage d'opération plus étendue que la plupart des détecteurs, surtout lorsqu'il s'agit de mesurer de la vapeur d'eau dans un gaz et de plus, elle ne nécessite pas de calibration. Un avantage supplémentaire de la MOD réside dans la faible quantité d'échantillon requise pour effectuer un test de détection (volume équivalent à 1.35 cm^3) avec les cellules optiques actuelles.

Bref, ce travail a permis de vérifier que la MOD est caractérisée par la simplicité et l'efficacité et qu'elle est une méthode de détection non intrusive. Par conséquent, la MOD est un outil potentiel pour la mesure de contaminants gazeux dans un autre gaz.

Soulignons que tous les échantillons $\text{SF}_6/\text{H}_2\text{O}$ mesurés sont des mélanges homogènes et non saturés en eau. Effectivement, la pression partielle donc la quantité d'eau d'un mélange hétérogène et saturé varie en fonction de la température ce qui ne permet pas de tester la reproductibilité des mesures en mode optique différentiel. De

plus, ces mélanges mal préparés occasionnent des problèmes de condensation d'eau sur les parois de la cellule optique et des lignes du montage différentiel.

À cause de la complexité expérimentale reliée aux mesures de traces de contaminants en phase gazeuse dans un gaz ou aux mesures de contaminants de très faible pression partielle de saturation, la continuité de ce travail consiste à optimiser (voir l'Annexe III) le montage différentiel en allongeant le parcours optique de la cellule optique et en améliorant le contrôle de température de cette dernière de manière à détecter des quantités de contaminant de l'ordre de 50 ppmv et moins, à la température de la pièce et à 0.1 MPa. Dans le cadre de ce travail, la limite inférieure mesurée est de (352 ± 40) ppmv de vapeur d'eau dans le SF₆, à (304.1 ± 0.1) K et pour un parcours optique de (190.285 ± 0.005) mm. Cependant, on constate que la méthode optique différentielle devient moins appropriée à la détection de très faibles quantités d'eau dans le SF₆ comparativement à la méthode micro-onde différentielle et résonnante [43] par exemple, qui se révèle plus précise tout en ayant un seuil de détection plus faible, à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

Une orientation intéressante est de développer et tester la méthode optique différentielle directement sur un site, dans le but d'évaluer ses performances en temps réel dans un environnement industriel, pour en faire un outil de prévention contre la dégradation de la qualité des gaz utilisés soit comme isolants dans les installations électriques de haute puissance, soit dans tout autre type de dispositif (conduites de gaz, réservoirs, ...) nécessitant un contrôle de la qualité à court ou à long terme.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. Chen, Sensors and Actuors B, **13-14**, 284 (1993).
- [2] A. C. Wilson, T. H. Barnes, P. J. Seakins, T. G. Rolfe et E. Ingrain, Int. J. Thermophys., **13**, 685 (1992).
- [3] A. E. Green et W. Kohsieck, Boundary Layer Meteorology, **74**, 353 (1995).
- [4] Traversa, J. Intelligent Material Systems and Structures, **6**, 860 (1995).
- [5] D. Keyvani, J. Maclay, S. Lee, J. Setter et Z. Cao, Sensors and Actuors B, **5**, 199 (1991).
- [6] R. M. Geatches, A. V. Chadwick et J. D. Wright, Sensors and Actuors B, **4**, 467 (1991).
- [7] R. C. Anderson, R. S. Muller et C. W. Tobias, Sensors and Actuors A, **21-23**, 835 (1990).
- [8] C. Hamann, G. Kampfrath et M. Mueller, Sensors and Actuors B, **1**, 142 (1990).
- [9] Z. Cao et J. R. Setter, Sensors and Actuors B, **5**, 109 (1991).
- [10] M. S. Nieuwenhuizen et A. J. Nederlof, Sensors and Actuors B, **2**, 97 (1990).
- [11] J. L. Briesacher, M. Nakamura et T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., **138**, 3717 (1991).
- [12] R. S. Inman et J. J. F. McAndrew, Analytical Chem. Columbus, **66**, 2471 (1994).
- [13] A. N. Leontakianakos, IEEE Trans. on Instrumentation and Measurements, **41**, 370 (1992).
- [14] M. P. Arroyo, S. Langlois et R. K. Hanson, Applied Optics, **33**, 3296 (1994).
- [15] A. I. Nadezhinskii, E. V. Stepanov, A. I. Kuznetsov, G. C. Devyatkh, G. A. Maksimov, V. A. Khorshev et S. M. Shapin, SPIE Laser Diode Technology and Applications III, **1418**, 487 (1991).
- [16] P. Werle, Spectrochimica Acta Part A, **52**, 805 (1996)
- [17] E. Grosjean et D. Grosjean, Int. J. Anal. Chem., **62**, 311 (1996).
- [18] J.-M. St-Arnaud, T. K. Bose et M. F. Fréchette, Proceedings of the IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Montréal, 114 (1996).

- [19] R. Djaozandry, J.-M. St-Arnaud, T. K. Bose et M. F. Fréchette, Proceedings of the IEEE International Symposium on High Voltage Insulation, Montréal, **4**, 175 (1997).
- [20] R. Djaozandry, J.-M. St-Arnaud, T. K. Bose et M. F. Fréchette, soumis à Review of Scientific Instruments.
- [21] H. J. Achtermann, T. K. Bose, H. Rögner et J.-M. St-Arnaud, Int. J. Thermophys., **7**, 3 (1986).
- [22] T. K. Bose, J.-M. St-Arnaud, H. J. Achtermann et R. Scharf, Rev. Sci. Instrum., **57**, 26 (1986).
- [23] J.-M. St-Arnaud et T. K. Bose, J. Chem. Phys., **71**, 4951 (1979).
- [24] H. J. Achtermann et H. Rögner, Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties, 142, (ASME, New York, 1981).
- [25] M. E. Thomas et T. J. Tayag, Applied Optics, **27**, 3317 (1988).
- [26] T. L. Hill, *An introduction to statistical thermodynamics*, (Dover Publications Inc., New York, 1986).
- [27] E. R. Cohen et N. B. Taylor, *The 1986 adjustment of the fundamental constants*, CODATA Task Group on Fundamental Constants (1986).
- [28] T. K. Bose, *Phenomena induced by intermolecular interactions*, (Ed. G. Birnbaum, Plenum, New York, 1985).
- [29] N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price et M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behavior*, (Van Nostrand-Reinhold Company, London, 1969).
- [30] R. C. Burns, C. Graham et A. R. M. Weller, Mol. Phys., **59**, 41 (1986).
- [31] J.-M. St-Arnaud, T. K. Bose, R. Okambawa et D. Ingrain, Int. J. Thermophys., **13**, 685 (1992).
- [32] J. Obriot, J. Ge, T. K. Bose et J.-M. St-Arnaud, Fluid Phase Equilib., **86**, 315 (1993).
- [33] J.-M. St-Arnaud, T. K. Bose, R. Okambawa et D. Ingrain, Fluid Phase Equilib., **88**, 137 (1993).
- [34] J.-M. St-Arnaud, A. Hourri, R. Okambawa et M. Bélanger, Rev. Sci. Instrum., **66**, 5311 (1997).

- [35] H. Sutter, *Dielectric and Related Molecular Processes*, (The Chemical Society, London, **65**, 1972).
- [36] *Handbook of Chemistry and Physics*, 66 ième édition (The Chemical Rubber Company, Boca Raton, 1985).
- [37] *Hygromètres MCM*, (Stephens Analytique Inc., Montréal, 1990).
- [38] S. Kirouac et T. K. Bose, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1580 (1976).
- [39] G. W. C. Kayes et T. H. Laby, *Table of Physical and Chemical Constants*, 15 ième édition, (Ed. Longman Scientific & Co., London, 1985).
- [40] J. Ge, Mémoire de maîtrise en Physique, Université du Québec à Trois-Rivières (1992).
- [41] P. Schiebener, J. Straub, J. M. H. Levelt Senger et J. S. Gallagher, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 677 (1990).
- [42] J. F. Rouleau, J. Goyette, T. K. Bose et M. F. Fréchette, Proceedings of the IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Montréal, 111 (1996).
- [43] J. F. Rouleau, J. Goyette, T. K. Bose et M. F. Fréchette, Proceedings of the IEEE International Symposium on High Voltage Insulation, Montréal, **4**, 311 (1997).

ANNEXE I: Expression de n en fonction de $A_R(\text{cm}^3/\text{mole})$, $P(\text{MPa})$ et $T(\text{K})$ à partir de l'équation de Lorentz-Lorenz.

On peut dégager une expression pour l'indice de réfraction d'un gaz en fonction de la température $T(K)$ et du premier coefficient du viriel de l'indice de réfraction A_R . À partir de la relation de Lorentz-Lorenz (I-7), en considérant qu'à basse pression, la contribution du terme $(B_R - A_R B) \frac{P}{RT}$ devient négligeable, on a

$$LL\left(\frac{RT}{P}\right) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left(\frac{RT}{P}\right) \equiv A_R. \quad (\text{A1-1})$$

En isolant l'indice de réfraction n^2 , on a

$$n^2 \equiv \frac{1 + 2 \left[\frac{A_R P}{RT} \right]}{1 - \left[\frac{A_R P}{RT} \right]} \quad (\text{A1-2})$$

Comme $A_R P / RT \ll 1$ on peut utiliser le théorème du binôme selon lequel $(1+a)^{\beta} = 1 + \beta a$, si $a \ll 1$. On a alors l'indice de réfraction

$$n(P, T) \equiv \sqrt{1 + 3A_R \left[\frac{P}{RT} \right]} \quad (\text{A1-3})$$

Finalement on obtient

$$n(P, T) \equiv 1 + \frac{3}{2} A_R \left[\frac{P}{RT} \right] \quad (\text{A1-4})$$

ANNEXE II: Programme COUNTER.C.

Ce programme a été conçu par Jean Hamelin et a été modifié par Rufin Djaozandry de façon à calculer directement la fraction molaire x (ppmv, %) de contaminant (CO_2 ou H_2O) dans le SF_6 , à la température T du montage, de 0.1 à 1.0 MPa, par étape de 0.05 MPa, à partir de l'équation (II-8). Les indices de réfraction du CO_2 , du SF_6 et de la vapeur d'eau sont calculés à l'aide de l'équation (A1-4) (voir l'Annexe I).

```
#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <dos.h>
#include <math.h>
#include <stdlib.h>
#include <stdarg.h>
#include <ctype.h>
#include <alloc.h>
#include <float.h>
#include <signal.h>
#include <graphics.h>

#define BASEPORT 0X3BC

void main(int, char *[]);
int gprintf(int *xloc, int *yloc, char *fmt, ... );

void main(int argc, char *argv[])
{
    int GraphDriver = DETECT, GraphMode, MaxX, MaxY, ErrorCode;
```

```

float ymin, ymax, incx, incy, y, cuty, sum=0, sum2=0, mean, deviation, pressure;
float dn, u=632.8e-09, L=190.285e-03, ppm, ppmv, fax;
int xmax=1000, x=0, xcoord=0, ycoord, i, j, k, data, change, stopflag=0;
int cpt=0;
FILE *stream, *outfile;
float contaminant, tempk, temp, Ko, K1=20, ns, nc1, nc2;

if(argc > 0) outfile = fopen(argv[1],"w");

printf("This program gives DKm( the differential mean fringe count) and compute:\n");
printf("1 - the quantity x(ppmv) of H2O or CO2 in SF6\n");
printf("2 - the refractive index nSF6, nH20 and nCO2 as a function of the pressure");
printf("\n      ");
printf("\n ymin = ");
scanf("%f", &ymin);
ymax = ymin + 1.0;
printf("\n contaminant [ water: (1) - CO2: (2) ] = ");
scanf("%f", &contaminant);
printf("\n Temperature (C) = ");
scanf("%f", &temp);
tempk = temp + 273.1;
printf("\n pressure (Bars) = ");
scanf("%f", &pressure);
if(contaminant==1);
ns = (1+(3*11.33*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
nc1 = (1+(3*3.71*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
dn = ns-nc1;
if(contaminant==2);
ns = (1+(3*11.33*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
nc2 = (1+(3*6.664*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
dn = ns-nc2;

```

```
printf("\n Ko = ");
scanf("%f", &Ko);

initgraph( &GraphDriver, &GraphMode, "c:\\" );

ErrorCode = graphresult();

if( ErrorCode != grOk )
{
    printf(" Graphics System Error: %s\n", grapherrmsg( ErrorCode ) );
    printf(" Press any key to halt\n");
    getch();
    exit( 1 );
}

MaxX = getmaxx();
MaxY = getmaxy();
incx = xmax/MaxX;
incy = (ymax-ymin)/MaxY;
cuty = ymin/incy;

xcoord = 385;
ycoord = 15;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "DIFFERENTIAL OPTICAL METHOD");
ycoord = 35;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "=====");
ycoord = 55;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "INITIAL CONDITION");
ycoord = 75;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 175;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
```

```

ycoord = 195;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "VARIABLE PARAMETER");
ycoord = 215;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 335;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 355;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "EXPERIMENTAL DATA");
ycoord = 375;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
xcoord = 382;
ycoord = 115;
gprintf( &xcoord, &ycoord, ">> Temperature = %5.1f K", tempk);
xcoord = 382;
ycoord = 135;
gprintf( &xcoord, &ycoord, ">> k initial = %5.1f", Ko);
xcoord = 385;
ycoord = 235;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "lower K limit = %5.1f", ymin);
ycoord = 255;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "upper K limit = %5.1f", ymax);
ycoord = 275;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "Arrow Up-D to modify K limit ");

outport(BASEPORT,0x00);      /* R,initialisation du port parallèle */
outport(BASEPORT+2,0x0C);

while(!stopflag)
{
    outportb(BASEPORT+2,0x00); /* Impulsion sur CLK des HC374 */
    for (k=5000;k>=0;k--)

```

```

outportb(BASEPORT+2,0x01);
for (i=3;i>=0;i--)
{
    outportb(BASEPORT,(4+i));
    data=inportb(BASEPORT+1) ^ 0x80;
    data=data >> 4;
    if(i==3) y=data*10000;
    else if(i==2) y+=data*100;
    else if(i==1) y+=data;
    else if(i==0) y+=data*0.01;
    outportb(BASEPORT,i);
    data=inportb(BASEPORT+1) ^ 0x80;
    data=data >> 4;
    if(i==3) y+=data*1000;
    else if(i==2) y+=data*10;
    else if(i==1) y+=data*0.1;
    else if(i==0) y+=data*0.001;
}
cpt += 1;
sum += y;
sum2 += (y - mean) * (y - mean);
xcoord = (int) (x/incx);
ycoord = MaxY - (int) ((y/incy) - cuty);
if(x==0) moveto( 0, ycoord);
else lineto( xcoord, ycoord);

if(xcoord>=(MaxX/2))
{
    cleardevice();
    if(contaminant==1);
    ns = (1+(3*11.33*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
}

```

```

nc1 = (1+(3*3.71*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
dn = ns-nc1;
if(contaminant==2);
ns = (1+(3*11.33*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
nc2 = (1+(3*6.664*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
dn = ns-nc2;
mean = sum/(x+1);
deviation = sqrt(sum2/xmax);
ppm = 10e+5*(u/L)*(((sum/(x+1))-Ko)/dn);
fax = 10e+5*(u/L)*((sum/(x+1))/dn)*(sqrt(sum2/xmax))/(sum/(x+1));
xcoord = 385;
ycoord = 95;
if(contaminant==1) gprintf( &xcoord, &ycoord, "Mixture: SF6 + H2O");
ns = sqrt(1+(3*11.33*pressure*0.1)/(8.3145*tempk));
nc1 = sqrt(1+(3*3.71*pressure*0.1)/(8.3145*tempk));
xcoord = 385;
ycoord = 435;
if((pressure>=0)&&(pressure<=10)) gprintf( &xcoord, &ycoord, "n(SF6) = %5.6f",
ns);
else gprintf( &xcoord, &ycoord, "n(GAS) Not Available");
ycoord = 455;
if((contaminant==1)&&((pressure>=0)&&(pressure<=10))) gprintf( &xcoord,
&ycoord, "n(H2O) = %5.6f", nc1);
else if((contaminant==2)&&((pressure>=0)&&(pressure<=10))) gprintf( &xcoord,
&ycoord, "n(CO2) = %5.6f", nc2);
if((contaminant==1)&&((pressure<0)&&(pressure>10))) gprintf( &xcoord, &ycoord,
"n(H2O) Not Available");
else if((contaminant==2)&&((pressure<0)&&(pressure>10))) gprintf( &xcoord,
&ycoord, "n(CO2) Not Available");
xcoord = 385;
ycoord = 95;

```

```
if(contaminant==2) gprintf( &xcoord, &ycoord, "Mixture: SF6 + CO2");
ns = (1+(3*11.33*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
nc2 = (1+(3*6.664*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
xcoord = 385;
ycoord = 15;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "DIFFERENTIAL OPTICAL METHOD");
ycoord = 35;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "=====");
ycoord = 55;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "INITIAL CONDITION");
ycoord = 75;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 175;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 195;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "VARIABLE PARAMETER");
ycoord = 215;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 335;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 355;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "EXPERIMENTAL DATA");
ycoord = 375;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
xcoord = 385;
ycoord = 435;
if((pressure>=0)&&(pressure<=10)) gprintf( &xcoord, &ycoord, "n(SF6) = %5.6f",
ns);
else gprintf( &xcoord, &ycoord, "n(GAS) Not Available");
xcoord = 385;
ycoord = 155;
```

```
gprintf( &xcoord, &ycoord, "x(ppmv) valid for 1-10 atm");
xcoord = 382;
ycoord = 295;
if((pressure>=0)&&(pressure<=10)) gprintf( &xcoord, &ycoord, ">> Pressure =
%2.1f atm", pressure);
else if(pressure<0) gprintf( &xcoord, &ycoord, "PRESSURE OVER RANGED
NEG");
else if(pressure>10) gprintf( &xcoord, &ycoord, "PRESSURE OVER RANGED
POS");
ycoord = 315;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "Arrow L-R to modify Pressure");

xcoord = 385;
ycoord = 15;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "DIFFERENTIAL OPTICAL METHOD");
ycoord = 35;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "=====");
ycoord = 55;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "INITIAL CONDITION");
ycoord = 75;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 175;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 195;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "VARIABLE PARAMETER");
ycoord = 215;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 335;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
ycoord = 355;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "EXPERIMENTAL DATA");
```

```
ycoord = 375;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "-----");
xcoord = 382;
ycoord = 395;
gprintf( &xcoord, &ycoord, ">> Dkm = %6.3f +/- %5.3f", mean, deviation);
ycoord = 115;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "Temperature = %5.1f K", tempk);
xcoord = 382;
ycoord = 135;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "K initial = %6.3f", Ko);
xcoord = 382;
ycoord = 415;
if(mean<=K1) gprintf( &xcoord, &ycoord, ">> x(ppmv) = %7.1f +/- %2.1f", ppm,
fax);
else gprintf( &xcoord, &ycoord, "x is not available");
if((argc > 0) && (cpt != 1)) fprintf(outfile,"%f\n",mean);
ycoord = MaxY - (int) ((y/incy) - cuty);
moveto(MaxX, ycoord);
lineto(MaxX,ycoord);
x = 0;
sum = 0.0;
sum2 = 0.0;
ycoord = 235;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "lower K limit = %5.1f", ymin);
ycoord = 255;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "upper K limit = %5.1f", ymax);
ycoord = 275;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "Arrow Up-D to modify K limit");
}
else x++;
```

```
if(kbhit())
{
    change = getch();
    if( 0 == change )
    {
        change = getch();
        change = toascii(change);
    }
    if(change==72)
    {
        ymin = ymin + 0.1;
        ymax = ymax + 0.1;
        cuty = ymin/incy;
    }
    else
    {
        if(change==80)
        {
            ymin = ymin - 0.1;
            ymax = ymax - 0.1;
            cuty = ymin/incy;
        }
        else if(change==75) pressure = pressure - 0.5;
        else if(change==77) pressure = pressure + 0.5;
        else stopflag = 1;
        if(change==71)
        {
            cleardevice();
            mean = sum/(x+1);
            deviation = sqrt(sum2/xmax);
```

```

if(contaminant==1);
ns = (1+(3*11.33*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
nc1 = (1+(3*3.71*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
dn = ns-nc1;
if(contaminant==2);
ns = (1+(3*11.33*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
nc2 = (1+(3*6.664*pressure*0.1)/(2*8.3145*tempk));
dn = ns-nc2;
ppm = 10e+5*(u/L)*(((sum/(x+1))-Ko)/dn);
fax = 10e+5*(u/L)*((sum/(x+1))/dn)*(sqrt(sum2/xmax))/(sum/(x+1));
xcoord = 385;
ycoord = 95;
if(contaminant==1) gprintf( &xcoord, &ycoord, "Mixture: SF6 + H2O");
else if(contaminant==2) gprintf( &xcoord, &ycoord, "Mixture: SF6 + CO2");
xcoord = 382;
ycoord = 395;
gprintf( &xcoord, &ycoord, ">> Dkm = %6.3f +/- %5.3f", mean, deviation);
ycoord = 415;
if(mean<=K1) gprintf( &xcoord, &ycoord, ">> x(ppmv) = %7.1f +/- %2.1f",
ppmv, fax);
else gprintf( &xcoord, &ycoord, "x is not available");

ycoord = MaxY - (int) ((y/incy) - cuty);
moveto(0, ycoord);
lineto(MaxX,ycoord);
x = 0;
sum = 0.0;
sum2 = 0.0;
ycoord = 135;
gprintf( &xcoord, &ycoord, ">> K initial = %5.1f", Ko);
xcoord = 385;

```

```

ycoord = 235;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "lower K limit = %5.1f", ymin);
ycoord = 255;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "upper K limit = %5.1f", ymax);
ycoord = 275;
gprintf( &xcoord, &ycoord, "Arrow Up-D to modify K limit");
}

}

}

closegraph();

outport(BASEPORT,0x00);      /* R,initialisation du port parallèle */
outport(BASEPORT+2,0x0C);

if(argc > 0) fclose(outfile);
exit(0);
}

int gprintf( int *xloc, int *yloc, char *fmt, ... )
{
    va_list argptr;
    char str[140];
    int cnt;

    va_start( argptr, fmt );
    cnt = vsprintf( str, fmt, argptr );
    outtextxy( *xloc, *yloc, str );
    *yloc += textheight( "H" ) + 2;
    va_end( argptr );
}

```

```
return( cnt );  
}
```

ANNEXE III: Optimisation du montage optique différentiel

Les résultats obtenus jusqu'à présents nous montrent qu'avec un parcours optique de (190.285 ± 0.005) mm, on mesure (352 ± 40) ppmv de vapeur d'eau dans le SF₆, à (304.1 ± 0.1) K.

A présent, regardons quelles sont les exigences à satisfaire pour atteindre une capacité de détection de l'ordre de 1-50 ppmv de vapeur d'eau dans le SF₆, à la température de la pièce.

AIII. 1 Caractéristiques du faisceau laser

Le faisceau laser utilisé pendant ce projet est un laser He-Ne avec une longueur d'onde de 632.9 nm. Son diamètre est de 1.5 mm et est réduit par les lames $\lambda/4$ avant leur arrivée sur la matrice des photo-diodes de 1 mm×1 mm . Le diamètre du faisceau augmente à 9 mm sur une distance de 5 m et des tests montrent que cette augmentation est environ de 2.5 mm à 2 m, 4 mm à 3 m, 6 mm à 4 m et 9 mm à 5 m. On peut constater qu'avec un parcours optique de 2 m de long pour un total de 4 m, incluant la distance entre le premier réseau de diffraction G1 et la lentille O1 et celle entre G2 et O2 (Figure III-1), sachant que les faisceaux scindés, incidents sur la matrice doivent avoir un diamètre inférieur à 1 mm, la divergence du faisceau établira la première limite au niveau de l'allongement du parcours optique.

AIII. 2 Comportement thermodynamique du gaz

En allongeant le parcours optique de la cellule, on se trouve à augmenter le volume interne des sections de mesure et de référence ce qui réduit leur différence avec le volume des lignes de gaz. La détente (effet Joule-Thompson) du gaz introduit sera plus importante à cause de la diminution de pression lors de l'expansion du gaz à provenant de

l'effet de changement de volume. La baisse de température est plus importante à l'intérieur des sections. Par conséquent, la période d'attente requise pour atteindre l'équilibre thermodynamique va croître. Cependant, la contribution des diffuseurs joue un grand rôle en atténuant les perturbations thermiques et physiques sur le faisceau durant l'expansion du gaz, ce qui compense pour les effets thermodynamiques qui se produisent sur toute la longueur de la cellule. Ils réduisent le volume interne des sections R et M, fixent les joints d'étanchéité en Teflon® et aident à mieux distribuer le gaz (entrant ou sortant) sur toute la longueur L .

Il est donc nécessaire d'imposer un contrôle de température et une stabilité mécanique rigoureux sur l'environnement de la cellule optique.

Il faut alors trouver une configuration optimale au niveau de la cellule optique pour minimiser les effets tant thermodynamiques que physiques et faire un compromis entre le design, la performance, la fiabilité et la commodité du futur montage optique différentiel.

AIII. 3 Calcul des paramètres d'optimisation

Les paramètres d'optimisation intervenant directement dans l'amélioration des performances de la MOD sont:

1. le parcours optique L ,
2. le contrôle de température de la cellule optique (CO).

AIII. 3. 1 *Parcours optique*

L'allongement du parcours optique L de la cellule implique une modification de certaines caractéristiques des constituants optiques de l'interféromètre à réseaux de diffraction. La première conséquence est l'augmentation de la distance focale des deux

lentilles O1 et O2 ce qui a pour effet d'accroître la distance δ centre à centre des sections de mesure R et de référence M ainsi que leur volume interne.

La relation entre ce parcours optique L et la quantité de contaminant x est donnée par

$$L = \left\{ \frac{2\lambda RT(\Delta k)}{3P[(A_R)_{SF_6} - (A_R)_{H_2O}]} \right\} \frac{1}{x}. \quad (\text{AIII-1})$$

Si on veut détecter $x = 15$ ppmv d'eau dans le SF₆ à la pression atmosphérique, avec un différentiel de nombre de franges $\Delta k = 0.1$ frange, à une température de (304.1 ± 0.1) K, il faut que le parcours optique L de la cellule soit égale à 1 m. Si on veut mesurer $x = 50$ ppmv d'eau dans le SF₆ en phase gazeuse, avec un parcours optique $L = 1$ m, on aura un différentiel de franges $\Delta k = 0.34$ frange.