Mesure des émissions par capteurs électrochimiques de gaz

Source: Dr. Karl-Heinz Pettinger (Dipl. en chimie, ex-Directeur Division Développement, chez Compur Monitors Sensor Technology GmbH): Article "Emissionsmessung mit elektrochemischen Gassensoren"

Depuis toujours, les humains ont besoin d'énergie et de chaleur pour vivre. Toutefois, l'énergie n'est pas disponible en quantité illimitée. Chacun doit par conséquent se donner pour objectif de réduire la consommation en énergie pour préserver les ressources.

La combustion contrôlée permet d'optimiser la consommation en énergie des foyers de chauffage, en ayant recours à un système de mesure, de surveillance et de réglage de la combustion. La réalisation de mesures à intervalle périodique permet également de s'assurer que les foyers de chauffage ne constituent pas une source de risque pour la santé.

Les capteurs électrochimiques de gaz sont à la base des appareils de mesure des émissions de polluants, utilisés notamment pour la surveillance de la combustion. Cet article explique le principe de fonctionnement de ces capteurs ultrasensibles, dont les dimensions sont comparables à celles d'un dé à coudre, et indiquent les quelques règles à respecter pour les mettre en œuvre avec succès.

1. Principe de la mesure des gaz avec des capteurs électrochimiques

Le principe du système de mesure est l'oxydation ou réduction chimique d'un gaz au contact avec des métaux ayant des propriétés de catalyseur. Pour cela, on applique du côté intérieur une couche de métal précieux sur une membrane poreuse et hydrophobe (Fig. 1). Le côté extérieur est orienté du côté d'où provient le gaz à mesurer. La membrane est fabriquée de préférence en polytétrafluoroéthylène (abréviation : PTFE, marque de commerce, par exemple Teflon) et contient des micropores qui laissent passer en l'espace d'une seconde le gaz à mesurer. Cette couche de métal noble est mise en contact par branchement électrique (par exemple, avec un fil). Pour la conduite des ions, les couches de métal noble appliquées du côté intérieur du capteur sont en contact avec un électrolyte partagé en commun. Dans le cas le plus simple, deux de ces membranes de diffusion du gaz sont encapsulées et l'intérieur du boîtier est rempli avec un électrolyte. L'ensemble forme une cellule électrochimique. Les branchements électriques de ces couches de métal noble sont reliés par un ampèremètre (Fig. 2). Le signal de mesure est le courant qui passe entre l'électrode de travail et la contre-électrode. C'est pourquoi le principe de mesure est dénommé "ampérométrie".

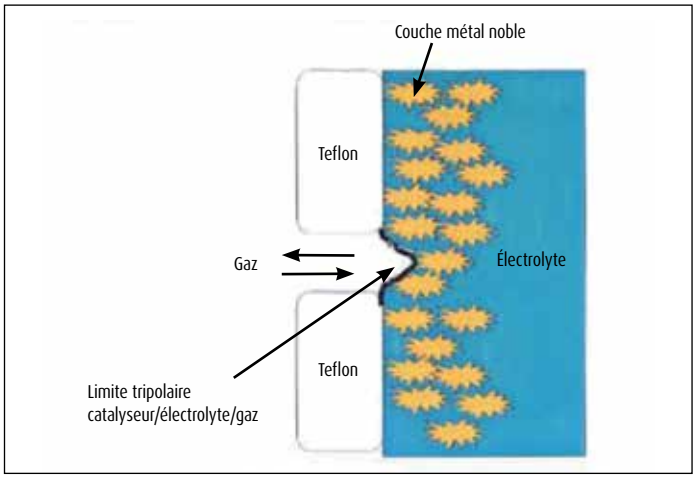

Fig. 1 : Vue schématique en coupe par un micropore de la membrane active de mesure.

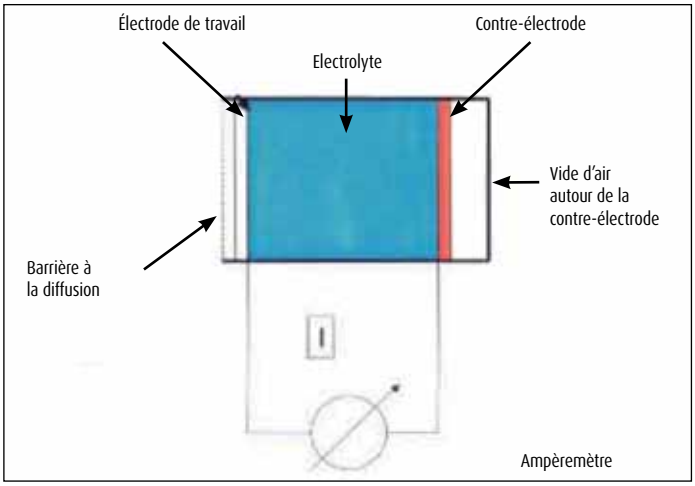

Fig. 2 : Schéma de principe des cellules de mesure du gaz par ampérométrie

Le composant le plus important pour le bon fonctionnement d'une telle cellule de diffusion du gaz est la membrane de mesure, dont la forme est dessinée spécifiquement pour cela. La membrane doit avoir trois propriétés :

- Porosité : pour permettre la diffusion du gaz
- Hydrophobe : pour faire barrière au liquide électrolyte
- Revêtement : matériau catalyseur électrochimiquement actif

L'élément décisif est le suivant : les micropores de la membrane doivent être le point de rencontre de trois phases différentes : gaz, couche de métal noble et électrolyte. Il en résulte la formation d'une limite tripolaire. C'est là que se produisent les réactions électrochimiques.

Lors de l'oxydation ou de la réduction de chaque molécule de gaz, au minimum un électron se déplace entre les électrodes de la cellule de mesure. Même les plus faibles courants, dans la plage du nanoAmpère ou du picoAmpère, sont mesurables de manière fiable. C'est pourquoi cette technique de mesure convient pour la détection des traces de gaz. Toutefois, la concentration des composants à mesurer dans les gaz de fumée est souvent trop élevée pour cette technologie. L'adaptation de la sensibilité de mesure est réalisée par des barrières de diffusion ou par des capillaires.

2. La flamme – un réacteur chimique avec des zones différentes

Dans un cas idéal, le carbone (C) et les combustibles contenant de l'hydrogène (H) se transforment en dioxyde de carbone et eau :

$$C_xH_y + (x + y/4)\ O_2 \longrightarrow x\ CO_2 + y/2\ H_2O \qquad (1)$$

Les produits résultant d'une combustion intégrale (1) sont, à tout le moins d'un point de vue théorique, le dioxyde de carbone (gaz carbonique) et l'eau. Toutefois, dans la pratique, il n'existe pratiquement jamais de combustion intégrale. Les causes résident dans la composition chimique des combustibles utilisés, dans le système de dosage mécanique des combustibles utilisés, et dans le système d'amenée d'air.

Etant donné que la composition des produits de la réaction, c'est-à-dire les gaz de combustion, sont déterminés par les conditions de fonctionnement, en particulier, la température et le mélange combustible/oxygène, il se produit pendant la combustion,

Mesure des émissions par capteurs électrochimiques de gaz

la réaction principale souhaitée, selon (1), mais pas seulement. À cela s'ajoutent la pyrolyse et la formation de suie, hydrogène, oxyde d'azote et monoxyde de carbone.

La flamme est comparable à un réacteur chimique où se produisent des réactions complexes. À titre d'exemple simple, on examinera la flamme d'un bec Bunsen. À l'entrée, un mélange gaz naturel / air, la teneur en air est réglable par une soupape à aiguille. La flamme est allumée à l'extrémité côté haut du bec.

Dans la flamme, on distingue plusieurs zones différentes.

a) Le cône de la flamme : dans cette zone, l'apport en O_2 est insuffisant, la combustion est incomplète, d'où formation de suie et condensation. Il s'agit de la section "froide" de la flamme. La couleur jaune du cône de la flamme est déterminée par les particules de suie, qui résultent de la combustion incomplète et qui se calcinent dans la flamme, produisant la coloration caractéristique.

b) Le liseret de la flamme : il s'agit de la zone oxydante, avec un apport en O_2 excédentaire. Il s'agit de la section de la flamme où la température est maximale. Dans cette zone, la combustion est réalisée intégralement, ce qui entraîne la formation d'oxydes d'azote.

Une flamme est le siège de conditions chimiques totalement différentes. Au contact l'une de l'autre, se trouvent des zones de températures différentes qui favorisent soit l'oxydation, soit la réduction. C'est ce qui entrave la réaction homogène de combustion intégrale, selon (1).

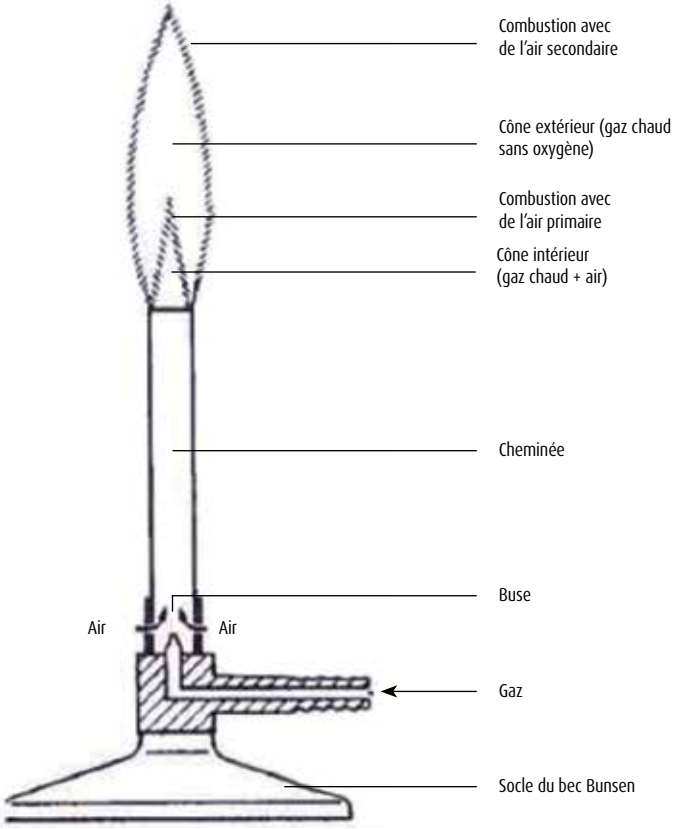

Fig. 3 : Bec Bunsen

3. La mesure du monoxyde de carbone

Les capteurs électrochimiques conviennent très bien pour la mesure du monoxyde de carbone.

3.1 Le capteur à 2 électrodes

Dans le cas le plus simple, cette cellule de mesure électrochimique est placée entre une électrode de travail et une contre-électrode. Les deux électrodes sont des membranes de diffusion de gaz revêtues du côté intérieur par une couche de platine, un métal noble favorisant l'activité catalytique. À l'état de repos, les deux électrodes sont en contact avec l'air ambiant et elles sont à l'équilibre. Lorsque du CO transite dans l'environnement où une mesure doit avoir lieu, la réaction selon (2) se produit au niveau de l'électrode de travail, un courant électrique se déplace entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ce courant génère le signal de mesure. La réaction se produit à la limite tripolaire couche de métal/électrolyte/gaz. Les ions H^+ et les électrons générés réduisent quelque peu la quantité d'oxygène de l'air contenu dans l'espace autour de la contre-électrode.

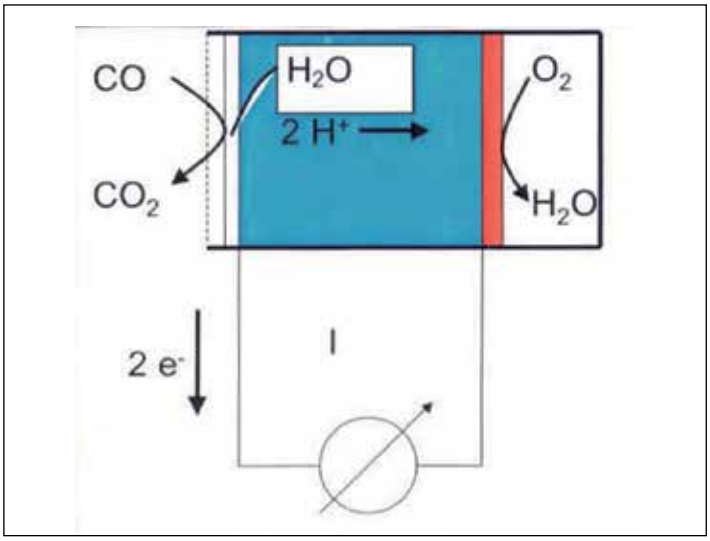

Fig. 4 : Capteur à 2 électrodes

Électrode de travail : $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$ **(2)**
Contre-électrode : $\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2O$ **(3)**

Ce principe de mesure présente les avantages ci-après :
- Dimensions compactes
- La valeur mesurée est directement proportionnelle à la concentration en gaz
- Courant homopolaire très faible : en l'absence de CO, absence de signal de mesure
- Bonne linéarité dans la plage des petites concentrations
- Le capteur est une source de courant autonome et fonctionne à la température ambiante (un capteur intégré dans des appareils portables ne consomme pas d'énergie).

Toutefois, certaines caractéristiques sont des inconvénients :
- Il est nécessaire de compenser la dépendance du signal de mesure par rapport à la température
- Lorsque les concentrations en CO sont élevées, le signal de mesure n'est plus linéaire
- Altération du capteur, par détrempe, contamination ou changement de phase du matériel du catalyseur, doit également être compensée.

Mesure des émissions par capteurs électrochimiques de gaz

3.2 Le capteur à 3-électrodes

La propriété qui dérange le plus dans le capteur à 2 électrodes est la non-linéarité du signal de mesure dans toute la plage de concentration. Lorsque les courants de mesure sont élevés, on constate une dérive du potentiel de la contre-électrode, ce qui explique l'aplatissement de la courbe caractéristique illustrée dans la Fig. 5. Pour remédier à ce problème, on utilise une électrode de référence. Toutes les électrodes sont branchées sur un circuit extérieur de réglage, branché sur un potentiostat. Dans le capteur se produisent les mêmes procédés chimiques et physiques comme décrit pour le système à 2 électrodes. Toutefois, l'électrode de référence n'est pas en contact avec le courant et son potentiel est utilisé comme valeur de comparaison avec l'électrode de travail ou avec la contre-électrode. Le potentiostat fait passer le signal de mesure par le circuit du courant de mesure, dès que le potentiel de l'électrode de travail signale la présence de monoxyde de carbone. L'élément moteur de la réaction n'est plus uniquement la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode, mais aussi le circuit de réglage du potentiostat, qui permet de compenser le flux des électrons.

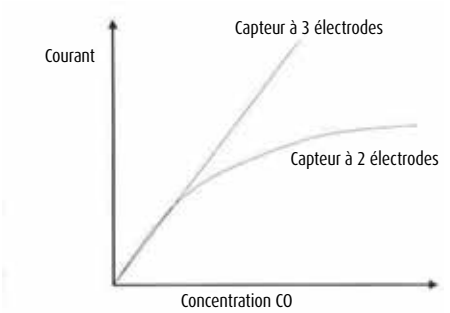

Fig. 5 : Comparaison des courbes caractéristiques du capteur à 2 et 3 électrodes

La plage dynamique du capteur est ainsi élargie. On obtient une plage de mesure linéaire beaucoup plus vaste (Fig. 5). Un autre avantage du schéma de construction à 3-électrodes est que le potentiel de l'électrode de travail est réglable librement par électronique. Ce degré de liberté „électronique" peut être utilisé soit pour améliorer la sélectivité, soit pour mesurer plusieurs gaz avec le même type de capteur.

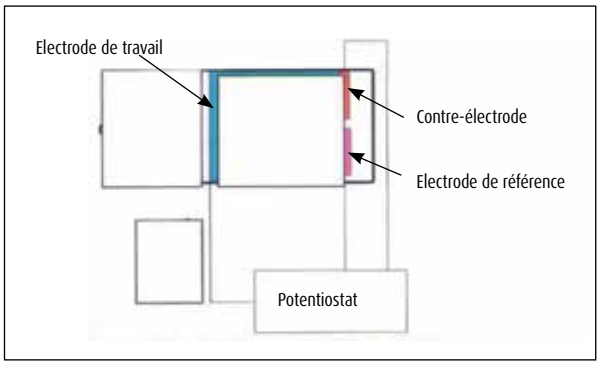

Fig. 6 : Capteur à trois électrodes : tout comme dans le cas du capteur à 2 électrodes, il se produit une réaction au niveau de l'électrode de travail (2) et une réaction au niveau de la contre-électrode (3).

3.3 Un problème technique : la sensibilité transversale au contact avec l'hydrogène

Pendant la combustion des carbures d'hydrogènes, il se forme également des traces d'hydrogène élémentaire (H_2). À cette concentration, l'hydrogène n'est pas toxique. Mais sa présence entraîne une modification dans la valeur mesurée de CO, en raison de la sensibilité transversale avec le matériau du catalyseur, c'est-à-dire le platine.

H_2 se produit dans les flammes très chaudes lorsque la teneur en oxygène est insuffisante. La cause est à chercher dans l'équilibre du gaz à l'eau :

$$CO + H_2O + \text{Energie} \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (4)$$

Le monoxyde de carbone (CO) produit par la combustion incomplète réagit avec le produit de combustion vapeur d'eau (H_20). L'équilibre est endotherme. C'est-à-dire que la quantité de H_2 augmente en fonction de la température de la flamme. Le tableau ci-contre montre les relations entre CO et H_2 dans les gaz de fumée de divers combustibles.

	relation H_2 : CO
Bois	30 : 100
Fioul	100 : 100
Gaz	200 : 100

Les quantités d'hydrogènes produites ses situent dans l'ordre de grandeur des composants de monoxydes de carbone à mesurer et peuvent contribuer de manière significative à fausser les valeurs mesurées. S'agissant de la mesure du CO, en plus du CO (2), il y a également oxydation de H_2 selon (5).

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O \qquad (5)$$

Il est possible de remédier à ce problème du capteur à 2 ou 3 électrodes, soit en optimisant le choix des alliages à base de métal noble, ou bien en optant pour le schéma de construction ci-après, à 4 électrodes.

3.4 Le capteur à 4 électrodes

Dans les systèmes 2 et 3 électrodes, on utilise les mêmes matériaux catalyseurs. Les deux types de capteur sont donc plus ou moins concernés par l'inconvénient de la sensibilité transversale résultant de la présence d'hydrogène. Il convient toutefois de préciser ici que le problème peut être résolu quasi intégralement par le choix d'un matériau plus approprié pour le catalyseur.

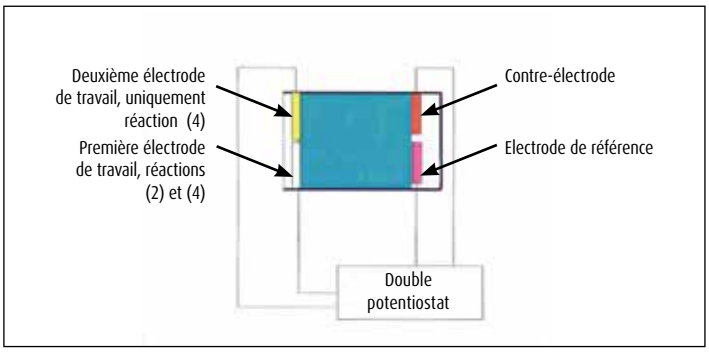

Fig. 7 : Capteur à quatre électrodes

Mesure des émissions par capteurs électrochimiques de gaz

Une autre voie de solution est d'ajouter encore une électrode de travail, qui ne réagit pas au CO, mais qui mesure la teneur en H_2. La valeur de mesure CO est alors le signal différentiel des deux électrodes de travail.

Valeur de mesure = signal électrode de travail 1 (somme CO + H_2) - signal électrode de travail 2 (uniquement H_2)

Pour ce principe de mesure, il faut veiller à faire compenser la température et le vieillissement, et cela de manière indépendante pour les deux canaux.

4. La mesure des oxydes d'azote

Lorsque l'air est utilisé comme comburant, la formation des oxydes d'azote résulte de la présence de l'azote contenu dans l'air. La quantité de monoxyde d'azote augmente avec l'élévation de la température de la flamme. Dans la littérature technique, on mentionne 8 molécules d'azote, mais dans le contexte de la technique de combustion, seul le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2) ont de l'importance.

Ces deux oxydes peuvent être mesurés de manière sélective par les capteurs à 2 et 3 électrodes, avec différents électrolytes. Le principe de construction correspond à celui des capteurs CO décrits aux points 3.1. et 3.2. Le matériau catalyseur pour l'électrode de travail est l'or. Dans les deux cas, il n'y a aucune sensibilité transversale avec l'hydrogène.

Au niveau de l'électrode de travail, les réactions sont les suivantes :

Mesure du NO

$$NO + 2\,H_2O \longrightarrow NO_3^- + 4\,H^+ \qquad (6)$$

Oxydation du NO dans un électrolyte acide

Mesure du NO_2

$$NO_2 + 2\,H^+ + 2e \longrightarrow NO + H_2O \qquad (7)$$

Réduction du NO_2 dans un électrolyte organique

Il est certes possible de mesurer les deux gaz de manière séparée, mais en raison des températures de la flamme, les gaz de fumée contiennent uniquement du NO en tant que principal composant de l'azote. La part de NO_2 est tout à fait secondaire.

NO_2 peut également être transformé en NO, ce qui demande de mesurer la somme des deux oxydes d'azote. Les deux gaz NO et NO_2 sont stables à la température de l'air ambiant. Par contre, aux températures élevées, le NO_2 à tendance à se décomposer sous l'incidence thermique (8) :

$$NO_2 \longrightarrow 2\,NO + O_2 \qquad (8)$$

Décomposition du NO_2 aux températures élevées

La décomposition commence à 150 °C, elle est complète à 600 °C. Par conséquent, il est possible de mesurer le NO_2 avec un capteur de NO, par utilisation d'un tuyau d'échantillonnage chauffé.

5. Mesure O_2

Les capteurs électrochimiques de mesure de l'oxygène fonctionnent selon le principe de la mesure par 2 électrodes. Au niveau de l'électrode de travail, l'oxygène de l'air est réduit en eau. Le signal de mesure est le courant de compensation entre les deux électrodes. La contre-électrode prend la forme d'un bloc poreux de plomb, qui est consommé par la réaction. La différence de potentiel entre les deux électrodes est à ce point importante, que les réactions décrites ci-après se produisent spontanément au contact avec l'oxygène :

Électrode de travail :

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^- \qquad (9)$$

Réduction de l'oxygène

Contre-électrode :

$$Pb + 4\,OH^- \longrightarrow 2\,PbO + 2\,H_2O + 4\,e^- \qquad (10)$$

Réduction du plomb

On parle également de batterie plomb/air - avec un électrolyte alcalin. La durée de vie du capteur est limitée par la réserve en plomb. Etant donné que dans le cas de la mesure de l'oxygène contenu dans l'air, il ne s'agit pas d'une mesure de traces de gaz (pour rappel, l'air contient 20,9 % de O_2 !), la quantité d'oxygène amenée jusqu'à l'électrode de travail doit être réduite de manière drastique. La limitation de la diffusion est réalisée par un capillaire ou par une membrane placée devant l'électrode.

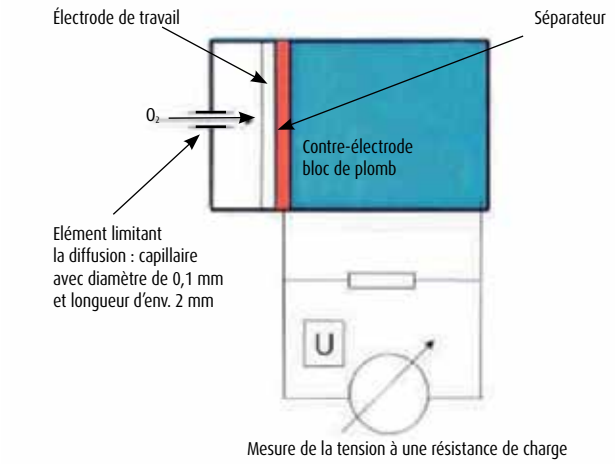

Fig. 8 : Capteur d'oxygène

La limitation de la diffusion par un capillaire présente un avantage. Le signal de mesure est très peu influencé par la dérive provoquée par la température. Le réglage des signaux de mesure et par conséquent de la consommation en plomb se fait par le capillaire. Les progrès réalisés dans la microtechnique permettent la fabrication de capillaires de plus en plus fins et de meilleure qualité. Les capteurs d'oxygène sont ainsi de plus en plus compacts, leur durée de vie (1 ou 2 ans) reste inchangée et la linéarité du signal de mesure est plus élevée. Mais lorsque les capillaires sont encrassés ou obstrués par la condensation, par exemple, à cause de l'humidité de l'air, le signal de mesure est faussé. C'est pourquoi, il est important,

Mesure des émissions par capteurs électrochimiques de gaz

avec ce type de capteur, de prendre soin de protéger le capillaire contre la poussière, et de ne pas l'utiliser dans une atmosphère où l'eau présente un risque de condensation. Pour cela, on utilise des filtres adéquats, avec des membranes et un système à thermostat pour le capteur logé dans l'appareil de mesure.

L'oxyde de plomb résultant de l'oxydation du plomb entraîne une augmentation de volume. Cette augmentation de volume se fait en fonction de la durée d'utilisation du capteur. Il faut tenir compte de cet aspect pendant la phase de conception de l'appareillage. Dans le cas contraire : risque de rupture des contacts électriques, provoquant la destruction du capteur ou de son boîtier, c'est-à-dire une fuite d'électrolyte et la dérive du signal de mesure.

6. Utilisation de capteurs électrochimiques : de quoi faut-il tenir compte ?

Pour mesurer les divers composants dans la matrice complexe des gaz de fumée, il est nécessaire en quelque sorte de « préparer le terrain en vue de la prise des échantillons » :

- Les gaz de fumée contiennent le plus souvent des particules solides. Il faut les préfiltrer. Sinon, les mesures risquent d'être faussées très rapidement, en raison de l'encrassement des membranes et des capillaires, au point même d'endommager les capteurs.
- Il faut prétraiter de manière adéquate le condensat. Par exemple, perles siccatives pour l'absorption du dioxyde de souffre, oxyde d'azote et poussières.
- La température des gaz de fumée est plus élevée que ce que permet la plage d'utilisation des capteurs électrochimiques fonctionnant avec un électrolyte liquide. D'où la nécessité de tempérer les gaz à mesurer. La plage d'utilisation des capteurs électrochimiques est normalement la température ambiante, ou un peu au-delà. Lors du refroidissement des gaz de fumée, le point de rosée du gaz ne peut pas être franchi, sinon les mesures risquent d'être faussées par l'effet de condensation dans les membranes et capillaires.
- Les capteurs électrochimiques ont tendance à se dégrader au fil du temps. Normalement, cela se traduit par une perte de sensibilité et un allongement du temps de réponse. Il existe des valeurs établies sur la base de l'expérience, applicables aux conditions normales de vieillissement des capteurs. Ces valeurs sont prises en compte et intégrées par ajout d'autres dispositifs électroniques dans l'appareil et sur le capteur.
- Les autres erreurs de mesure provoquées par la détrempe et la contamination de la surface active ne sont pas perceptibles, à moins d'utiliser un gaz d'étalonnage. Dans les capteurs fondés sur le principe de l'ampérométrie, le signal de mesure est proportionnel à la valeur mesurée. C'est pourquoi le vieillissement du capteur n'est pas perceptible pour l'opérateur, si l'on se base uniquement sur le signal de mesure de l'air. Les dérives par rapport au degré de précision requis, ne sont perceptibles qu'en utilisant un gaz de contrôle. Par conséquent, il est nécessaire de procéder à des vérifications de bon fonctionnement des appareils de mesure sur les sites de contrôle.
- Directement identifiables par l'opérateur sont les erreurs de fonctionnement résultant du séchage de l'électrolyte par un gaz de mesure trop sec, le changement de forme (gonflement) du boîtier du capteur, les fuites, ou la rupture des contacts des électrodes.

7. Résumé

La mesure avec des capteurs électrochimiques est une solution économique en comparaison avec les autres procédés de mesure. Toutefois, il ne faut jamais oublier que cette technique présente des limites, par conséquent, il faut tenir compte des „faiblesses" de ce système :

- Nécessité d'une sonde de température pour compenser la dépendance à la température du signal de mesure.
- Durée de vie limitée des capteurs : nécessité de les remplacer en temps utile. Le vieillissement des couches catalytiques peut être pris en compte par l'enregistrement de la durée d'utilisation par recours à des dispositifs électroniques (puce sur le circuit imprimé du branchement). Cela permet d'allonger la durée de l'intervalle avant le remplacement du capteur.
- Nécessité d'un prétraitement des gaz par filtrage ou absorption des particules en suspension dans l'air et autres composants dans les gaz de fumée.
- Le risque de condensation de l'humidité dans le gaz peut être évité par le prélèvement d'échantillons et prétraitement du gaz à mesurer.
- Tenir compte de la sensibilité transversale des capteurs de CO en présence d'hydrogène. Il est possible de remédier à cet effet en choisissant les catalyseurs adéquats et en modifiant de manière adéquate la formation de la limite tripolaire dans la membrane de mesure. Il s'agit d'un savoir-faire relevant du domaine de compétence du fabricant. Une autre voie de solution est la compensation de l'erreur de mesure par intégration d'une quatrième électrode dans le capteur.

Pour autant que l'on tienne compte de ces conditions préalables, l'opérateur dispose d'un système de mesure à la fois économique et très sensible.