

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 461 949**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 15577**

(54) Dispositif de détection de la pression partielle de gaz avec correction automatique de la valeur mesurée.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). G 01 N 27/46, 33/48.

(22) Date de dépôt ..... 9 juillet 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 20 juillet 1979, n° P 29 29 387.6-52.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

(71) Déposant : Société de droit allemand dite : DRAGERWERK AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en RFA.

(72) Invention de : Lutz Grambow et Dieter Krüger.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Germain et Maureau, Le Britannia - Tour C,  
20, bd E.-Déruelle, 69003 Lyon.

La présente invention concerne le calibrage électronique de capteurs électrochimiques. Elle concerne concrètement un dispositif de détection de la pression partielle de gaz par utilisation de capteurs à électrodes, comportant des moyens électriques de correction de l'indication de la valeur mesurée de la pression partielle.

Les capteurs potentiostatiques et polarographiques travaillent avec un potentiel constant. Dans les électrolytes aqueux saturés d'air, il est de préférence compris entre 0,7 et 1,5 V par rapport à RHE ( RHE = électrode à hydrogène dans la même solution). Dans cette plage de potentiel, des substances oxydables comme CO, H<sub>2</sub>S, NO, SO<sub>2</sub>, etc. sont oxydées sans effet gênant de la part des courants de la réduction et du dégagement de l'oxygène. Le courant d'électrode est proportionnel à la concentration de la substance à mesurer. L'activité de l'électrode de travail diminue avec le temps. Les capteurs doivent donc être contrôlés et calibrés environ une fois par semaine.

Le rapport A<sub>0</sub>/A entre l'activité A<sub>0</sub> d'une électrode de travail fraîchement calibrée et celle A au bout d'un temps t donne le facteur pour l'activité de sortie encore présente.

Un dispositif connu de détection de la pression partielle de gaz dissous dans milieux physiologiques est conformé en cathéter à électrodes avec un canal et un fluide de rinçage de la surface des électrodes. De plus, des moyens de correction électriques sont associés à ce cathéter. En service, l'extrémité du cathéter est rincée au rythme d'une minuterie avec le fluide de rinçage ou avec le liquide physiologique soumis à la mesure. Dans la phase d'étalonnage, c'est-à-dire de passage du fluide de rinçage, on détermine la sensibilité de l'électrode de travail à l'aide d'une valeur d'étalonnage connue. Dans la phase suivante ou phase de mesure, la valeur mesurée est corrigée en tenant compte de la sensibilité que possède encore l'électrode, de sorte qu'on obtient chaque fois la pression partielle corrigée du gaz à mesurer. L'incon-

vénient est que cette correction permanente de la valeur mesurée, bien qu'automatique, est compliquée, la valeur à l'étalonnage devant être déterminée avant chaque mesure. Pour cela, il faut disposer constamment en service du fluide de rinçage spécial et des moyens de l'amener (brevet allemand N° 24 31 194).

L'invention a donc pour objet de réaliser une détermination et une compensation automatiques des modifications que subit dans le temps l'électrode de travail de capteurs potentiostatiques ou polarographiques, avec lesquelles on peut étendre considérablement les intervalles de calibrage avec le gaz à contrôler et des solutions d'étalonnage.

A cet effet, dans le dispositif selon l'invention, la valeur mesurée à l'électrode de travail est corrigée au moyen du rapport d'activité  $A_o/A$  tiré d'une mémoire dans laquelle il est introduit, rapport entre l'activité  $A_o$ , tirée d'une autre mémoire, de l'électrode de travail fraîchement calibrée et l'activité A de cette même électrode au moment de la mesure, et les activités  $A_o$  et A ont été déterminées avec un potentiel à l'électrode de travail dans la plage du courant limite de la réduction de l'oxygène.

On obtient ainsi un dispositif simple, tirant parti du fait que le rapport d'activité  $A_o/A$  ne vaut pas seulement pour la plage de mesure, c'est-à-dire la plage de potentiel comprise entre 0,7 et 1,5 V par rapport à RHE, mais aussi pour la plage du courant limite de réduction de l'oxygène. Il est déterminé par le potentiel de réduction  $\varphi_{red} = 0,35$  V. La teneur en oxygène de l'air, qui peut être considérée comme constante, fournit des données précises.

Dans une forme d'exécution préférée, l'électrode de travail est, pour la détermination du rapport d'activité  $A_o/A$ , soumise une fois par jour, à un moment déclenché par une minuterie, par l'intermédiaire d'un générateur de fonctions, aux étapes suivantes d'un programme potentiel/

temps:

a) potentiel de réduction  $\varphi_{red}$ , dans la plage du courant limite de réduction de l'oxygène - 3 min- $\frac{1}{2}$  minutes,

5 b) potentiel d'oxydation  $\varphi_{ox} = 1,5$  vs RHE - 3 minutes, et

pour la détermination de la valeur mesurée,

c) de nouveau le potentiel de mesure  $\varphi_M = 0,7$  à 1,5 V vs RHE.

10 Au cours de la troisième étape, le signal de sortie d'un potentiostat (4) et la valeur  $A_o/A$  contenue dans la mémoire sont appliqués à un moltiplicateur et le signal de ce dernier est mis à la disposition de la valeur mesurée.

15 De toute façon, l'invention sera bien comprise à l'aide de la description qui suit, en référence au dessin schématique annexé, dont l'unique figure est un schéma-bloc représentant, à titre d'exemple non limitatif, une forme d'exécution de ce dispositif.

20 Il s'agit d'un capteur à fonctionnement potentiostatique pour la mesure de CO. Son principe est basé sur le fait que le rapport d'activité  $A_o/A$  ne vaut pas seulement pour la plage de potentiel comprise entre 0,7 et 1,5 volt vs RHE (par rapport à une électrode à hydrogène de

25 référence), mais aussi pour la plage de courant limite de réduction de l'oxygène. Pour déterminer le rapport d'activité  $A_o/A$ , on amène dans cet exemple le potentiel de l'électrode de travail du potentiel de mesure  $\varphi_M = 0,95$  V vs RHE pour l'oxydation de CO sur du platine dans  $H_2SO_4$  à 8 n à un potentiel dans la zone de courant limite de réduction de l'oxygène de  $\varphi_{red} = 0,35$  V vs RHE, puis on mesure le courant de diffusion.

30 La minuterie 1 avec la touche zéro 2 déclenche une fois par jour au générateur de fonction 3 un programme potentiel- temps et commande alors le potentiostat 4 avec la cellule de mesure 5. Ce programme résulte :

35 a) du potentiel de réduction  $\varphi_{red} = 0,35$  V pendant 3 minutes

tes; pendant ce temps, la couche d'oxyde de l'électrode de travail se dégrade, de sorte qu'il s'établit un courant limite de réduction de  $O_2$  constant,

- 5 b) du potentiel d'oxydation  $\varphi_{ox} = 1,5$  V pendant 3 minutes;  
 pendant ce temps, la couche d'oxyde sur l'électrode se régénère,  
 c) du potentiel de mesure  $\varphi_M = 0,95$  V pour les mesures de CO.

10 En même temps que le générateur de fonctions 3 se déclenche, le commutateur 6 passe du circuit de mesure 13 au circuit de calibrage 14.

Pour la détermination du rapport d'activité  $A_o/A$ , on établit dans le circuit de calibrage 14

- 15 1. l'activité  $A_o$ , et  
 2. l'activité A.

Pour l'opération 1., le courant limite de diffusion, qui résulte avec le potentiel de réduction de la première mesure après un calibrage avec un gaz de contrôle ou une substance d'étalonnage, est introduit dans la mémoire 8,  
 20 le commutateur 7 étant dans la position appropriée.

Pour l'opération 2. les courants de diffusion suivants sont envoyés au diviseur 9 après avoir changé la position du commutateur 7. Le diviseur 9 dispose du contenu de la mémoire 8. La mémoire de rapport 10 reçoit le signal  $A_o/A$  qui apparaît à la sortie du diviseur 9. Au début de l'étape c du programme, le commutateur 6 passe du circuit d'étalonnage 14 au circuit de mesure 13. Le signal de sortie du potentiostat 4 et le contenu de la mémoire 10 sont envoyés au multiplicateur 11. Le signal calibré dans ce dernier passe à l'organe de sortie 12 de la valeur mesurée.

- REVENDICATIONS -

- 1.- Dispositif de détection de la pression partielle de gaz par utilisation de capteurs à électrodes, comportant des moyens électriques de correction de l'indication de la valeur mesurée de la pression partielle, caractérisé en ce que
- 5      1. la valeur mesurée à l'électrode de travail est corrigée au moyen du rapport d'activité  $A_o/A$  tiré d'une mémoire (10) dans laquelle il a été introduit et obtenu avec l'activité  $A_o$ , tirée d'une autre mémoire (8), de l'électrode de travail fraîchement calibrée, et l'activité  $A$  de cette même électrode au moment de la mesure, et en ce que
- 10     2. les activités  $A_o$  et  $A$  ont été déterminées avec, à l'électrode de travail, un potentiel qui se trouve dans la plage du courant limite de réduction de l'oxygène.
- 15     2.- Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrode de travail est, pour la détermination du rapport d'activité  $A_o/A$ , soumise une fois par jour, à un moment déclenché par une minuterie (1) et par l'intermédiaire d'un générateur de fonction (3), aux étapes suivantes d'un programme potentiel- temps:
- 20     a) potentiel de réduction  $\psi_{red}$  dans la plage du courant limite de réduction de l'oxygène - 3 minutes,
- 25     b) potentiel d'oxydation  $\psi_{ox} \geq 1,5$  vs RHE (RHE = électrode à hydrogène de référence) - 3 minutes,
- puis, pour la détermination de la valeur mesurée, on applique de nouveau
- 30     c) le potentiel de mesure  $\psi_M = 0,7 \dots 1,5$  V vs RHE.
- 35     3.- Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que lors de l'étape c) du programme, le signal de sortie d'un potentiostat (4) et la valeur  $A_o/A$  contenue dans la mémoire de rapport (10) sont introduits dans un multiplicateur (11) qui produit un signal envoyé à un organe de sortie de la valeur mesurée.

2461949

