

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 495 775

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 25740

(54) Dispositif de dosage de composants d'atmosphère, notamment oxydes d'azote, par chimioluminescence.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). G 01 N 21/76, 21/77.

(22) Date de dépôt 4 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 23 du 11-6-1982.

(71) Déposant : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE, ANVAR, Etablissement public, résidant en France.

(72) Invention de : Louis Charpenet.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet J. Bonnet-Thirion, G. Foldés,
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

L'invention se rapporte à un dispositif pour le dosage d'un composant dans une atmosphère à analyser, par détermination de la quantité de lumière émise par réaction luminescente de ce composant avec un gaz réactif, et notamment dosage d'oxydes d'azote par réaction avec l'ozone.

Classiquement, les dispositifs de ce genre comportent une source de gaz réactif, un moyen d'aspiration de l'atmosphère à analyser à débit réglé, une chambre de réaction avec des ajutages d'injection reliés respectivement au moyen 10 d'aspiration et à la source de gaz réactif, une tubulure de sortie reliée à une pompe à vide et une fenêtre transparente pour le couplage optique de la chambre de réaction à un transducteur photo-électronique associé.

On trouve des descriptions de dispositifs de ce genre 15 dans les brevets français Nos 2.139.175, 2.142.353 et 2.145.199. D'une façon générale les chambres de réaction sont plates pour occuper le minimum de volume avec une surface de fenêtre suffisante. En effet, surtout si la réaction chimioluminescente porte sur des traces de composant, la 20 quantité de lumière émise par réaction est très faible, de sorte que l'on recherche à recevoir sur le transducteur photo-électronique le maximum de lumière. Le transducteur est couramment un photomultiplicateur.

Pour augmenter la sensibilité des mesures, le brevet 25 français N° 2.153.908 propose d'interposer entre la fenêtre et le photomultiplicateur un obturateur en forme de croix tournant autour de son centre, afin de masquer et démasquer périodiquement la fenêtre, de sorte que le signal sortant du photomultiplicateur soit modulé à la fréquence de masquage. Un signal synchrone est fourni par un photodétecteur 30 recevant le flux lumineux d'une source de lumière, masqué et démasqué par le même obturateur. On effectue alors une détection synchrone en combinant les signaux du photomultiplicateur et du photodétecteur, ce qui restitue l'amplitude du 35 signal lumineux créé par la chimioluminescence, en s'affranchissant des dérives inhérentes aux amplificateurs passant la composante continue, tout en travaillant en bande passeuse étroite afin de réduire le bruit.

Pour que les mesures soient significatives de la teneur en composant à doser, il faut évidemment que le débit d'air atmosphérique dans la chambre de réaction soit connu et régulier. A cet effet le brevet français N° 2.166.950 propose 5 d'associer à un orifice calibré un réservoir amont équipé d'un régulateur de pression. Comme la chambre de réaction est couplée à une pompe à vide, la perte de charge à travers l'orifice calibré est sensiblement égale à la pression en amont, et le débit est constant si la pression amont est 10 constante.

La sensibilité des dispositifs de dosage par chimioluminescence est évidemment limitée en dernière analyse par le rapport signal/bruit. Les travaux de l'inventeur ont porté essentiellement sur les améliorations que l'on pouvait 15 apporter à ce rapport, tant en augmentant le niveau du signal utile par des dispositions permettant de capter pratiquement tout le flux lumineux émis, qu'en réduisant le bruit par la suppression des lumières parasites, et par l'adoption de procédés de détection synchrone opérant par corrélation.

Sous l'aspect de la transmission du flux lumineux émis 20 par chimioluminescence au transducteur photo-électronique, les chambres de réaction de l'état de la technique présentent des taux de transmission limités par l'ouverture angulaire de la fenêtre de couplage, et les réflexions des photons à incidence oblique sur cette fenêtre. Dans les dispositions décrites par les brevets français Nos. 2.139.175, 2.145.199 et 2.153.908, la réaction de chimioluminescence 25 est localisée dans une zone étroite au voisinage du centre de la fenêtre, l'ouverture angulaire de la fenêtre avoisine 30 la demi-sphère, mais une faible fraction des photons émis possède une incidence suffisamment proche de la normale pour que les réflexions sur la fenêtre soient faibles. On ne peut guère escompter que plus du quart des photons émis parviennent sur le transducteur photo-électronique. Selon le brevet 35 français N° 2.142.353, la chambre de réaction est constituée par un tube transparent enroulé en spirale pour former un disque, appliqué sur la fenêtre d'entrée d'un photomultiplicateur. Un miroir peut être placé du côté opposé au

photomultiplicateur pour augmenter le flux lumineux capté. Mais cette disposition prévue pour des réactions en milieu liquide, où la diffusion des réactifs dans le solvant porteur est lente, n'est pas utilisable pour des réactions 5 entre gaz à pression réduite, où la zone réactionnelle est très réduite, sensiblement ponctuelle. Au mieux, la chambre de réaction en forme de tube spiralé aurait un rendement de transmission du même ordre de grandeur que les chambres classiques pour des réactions en phase gazeuse.

10 En outre, les réactions chimioluminescentes s'effectuent, de façon générale, en deux temps ; d'abord une combinaison des deux réactifs donnant naissance à une molécule excitée, puis désexcitation de la molécule par une transition radiative (émission d'un photon). La probabilité de 15 désexcitation de la molécule par transition non radiative (thermique) ne peut qu'augmenter si la molécule à l'état excité subit une collision. Aussi la localisation de la zone réactionnelle au voisinage de la fenêtre, utile pour augmenter l'ouverture dans les dispositions classiques, est- 20 elle défavorable vis-à-vis du rendement en transitions radiatives.

Pour pallier ces inconvénients, l'invention propose un dispositif pour le dosage d'un composant dans une atmosphère à analyser, par détermination de la quantité de lumière 25 émise par réaction luminescente de ce composant avec un gaz réactif, comportant une source de gaz réactif, un moyen d'aspiration de l'atmosphère à analyser à débit réglé, une chambre de réaction comprenant des ajutages d'injection reliés respectivement au moyen d'aspiration et à la source de 30 gaz réactif, une tubulure de sortie reliée à une pompe à vide, et une fenêtre transparente pour le couplage optique de la chambre de réaction à un transducteur photo-électronique associé, un obturateur tournant disposé sur le trajet optique entre chambre et transducteur pour alternativement 35 masquer et démasquer la fenêtre, et un ensemble de détection synchrone couplé respectivement à l'obturateur et au transducteur, caractérisé en ce que ladite chambre de réaction comporte une paroi concave réfléchissante en paraboloïde de

révolution, les ajutages débouchant concentriques à proximité du foyer du paraboloïde, tandis que la fenêtre est disposée dans un plan perpendiculaire à l'axe du paraboloïde en liaison étanche avec ladite paroi.

5 Grâce à cette disposition, la zone réactionnelle se trouve, à distance des parois de la chambre et de la fenêtre, sensiblement au foyer du miroir parabolique formé par la paroi de la chambre. En majorité les photons de luminescence seront réfléchis par le miroir parallèlement à l'axe 10 du paraboloïde, pour avoir une incidence normale à la fenêtre, tandis que les photons émis directement vers cette fenêtre auront une incidence en moyenne proche de la normale. On obtient ainsi, tout en réduisant le risque de perte par transitions non radiatives, un rendement de captage du flux 15 lumineux peu inférieur à l'unité.

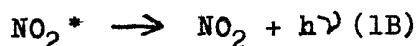
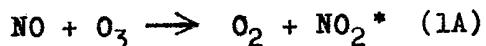
De préférence l'obturateur tournant est un disque entraîné par un moteur autour d'un axe parallèle à l'axe du paraboloïde et comportant au moins une encoche démasquant entièrement la fenêtre, cette disposition permettant de réaliser 20 un obturateur mince et néanmoins rigide.

En disposition préférée ce disque est logé dans une extension de la chambre de réaction, entre la fenêtre et le foyer du paraboloïde. Ainsi on peut appliquer le transducteur photo-électronique sur la fenêtre et réaliser un ensemble étanche à la lumière, les lumières extérieures parasites ne pouvant pénétrer dans l'espace entre l'obturateur et le transducteur photo-électronique.

De préférence la chambre possède une gorge annulaire d'où débouche la tubulure de sortie branchée à la pompe à 30 vide, au ras de l'extension de logement du disque. La chambre de réaction peut être ainsi en écoulement sensiblement laminaire entre la zone réactionnelle et l'extrémité de la chambre vers la fenêtre, pour ne pas perturber la zone réactionnelle.

35 De préférence, lorsque le dispositif est destiné à doser de l'oxyde d'azote, la source de gaz réactif est un générateur d'ozone, la réaction luminescente utilisée s'effec-

tuant suivant les formules :



l'astérisque signifiant l'état d'excitation de la molécule.

5 La source d'ozone est de préférence constituée par une enveloppe tubulaire isolante reliée à une source d'oxygène et équipée d'une électrode extérieure et d'une électrode filiforme axiale, les électrodes étant couplées aux sorties d'un générateur de tension alternative haute fréquence.

10 La réaction luminescente est la réaction du bioxyde d'azote NO avec l'ozone. Si les oxydes d'azote sont au moins partiellement autres que le bioxyde, on insérera entre le moyen d'aspiration et l'ajutage d'injection respectif de la chambre un four de conversion en sorte que l'air contenant 15 les oxydes d'azote soit porté à une température où la conversion de ces oxydes en bioxyde NO soit pratiquement complète.

Ce four de conversion est de préférence constitué par une résistance électrique chauffante tubulaire dans une enceinte isolée à double paroi entre lesquelles règne le vide, 20 et un serpentin en quartz à l'intérieur de la résistance électrique.

Selon une disposition préférée le dispositif comporte deux chambres de réaction en paraboloïde avec un obturateur 25 commun, une des chambres étant alimentée en air à analyser en aval du four de conversion et l'autre en amont, de façon à déterminer dans l'une les oxydes d'azote totaux et dans l'autre le bioxyde seul ; un amplificateur différentiel en sortie des détecteurs synchrones donnera par différence la 30 teneur en peroxyde NO_2 .

Le transducteur photo-électronique préféré est un photomultiplicateur. Afin de réduire les pertes par réflexion entre fenêtre de chambre et fenêtre d'entrée du photomultiplicateur, on peut disposer un liquide d'indice sensiblement 35 égal à celui des fenêtres entre celles-ci.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre, à titre d'exemple, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

la figure 1 est un schéma général d'un dispositif selon l'invention ;

la figure 2 est une représentation d'un disque obturateur ;

5 la figure 3 est une coupe longitudinale agrandie d'une chambre à réaction ;

la figure 4 représente un générateur d'ozone ;

la figure 5 représente en coupe un four de conversion ;

10 la figure 6 représente schématiquement une pompe pour l'aspiration de l'air ambiant, associée à un régulateur de débit.

Selon la forme de réalisation choisie et représentée figure 1, un dispositif de dosage d'oxydes d'azote dans l'air comporte un groupe de réaction 1 dans son ensemble, 15 comprenant dans une enceinte générale étanche 10 deux chambres de réaction 11 et 15 (seule la chambre 11 est représentée coupée), en forme générale de cavités en paraboloides de révolution, d'axes parallèles, dans lesquelles débouchent des ajutages d'injection, d'atmosphère à analyser 11a, 15a, 20 et de gaz réactif 11b, 15b. En avant des chambres, un disque obturateur 12 peut être mis en rotation par un moteur 13, autour d'un axe parallèle à l'axe des paraboloides, le disque et le moteur étant logés à l'intérieur de l'enceinte 10. Le disque 12 est situé dans une cavité discoïde, qui 25 s'élargit en gorge annulaire sur le pourtour des chambres de réaction paraboloides. Des canaux forés dans les blocs formant l'enceinte 10 autour des chambres 11 et 15 et débouchant dans les gorges annulaires précitées, sont reliés à un ajutage 14 pour la liaison avec une pompe à vide.

30 Comme on le voit mieux figure 2, le disque 12 comporte trois encoches 51, 52, 53, angulairement espacées de 180°, le centre 50 formant sommet d'angle. Ces encoches comportent chacune deux bords suivant des rayons du disque 12, raccordés par un arrondi, l'ouverture angulaire des encoches étant 35 la même, vue du centre 50 que celle des extrémités des chambres 11 et 15, également axialement espacées de 120° à partir du centre 50. Ainsi, lorsque le disque 12 tourne, les chambres 11 et 15 sont démasquées et masquées périodiquement,

au rythme du passage des encoches 51-53 devant leurs extrémités respectives. Selon la représentation l'encoche 51 démasque la chambre 11 et l'encoche 52 la chambre 15. En outre, le disque est muni de saillies 54,55 et 56, diamétralement opposées aux encoches 51,52 et 53, ces saillies venant s'interposer entre la face réceptrice d'un photodétecteur 16, associée de l'autre côté du disque à une source lumineuse 16a (voir également figure 1). Le photodétecteur 16 est destiné à fournir un signal de pilotage pour la détection synchrone, comme il sera expliqué plus loin. Mais la figure 2 montre nettement que les chambres 11 et 15 sont démasquées en synchronisme, en opposition de phase avec le démasquage du photodétecteur 16.

En revenant à la figure 1, dans l'axe des chambres 11 et 15 sont disposées des fenêtres transparentes, seule la fenêtre 17 dans l'axe de la chambre 11 étant représentée. Le diamètre utile de ces fenêtres correspond au diamètre des trous dans le disque 12, ainsi qu'au diamètre des optiques d'entrée des photomultiplicateurs 18 et 18', accolées aux fenêtres.

Les sorties de signaux des photomultiplicateurs 18 et 18' sont reliées aux entrées d'un bloc de détection 4, avec deux détecteurs synchrones 40 et 40', pilotés en commun par la sortie du photodétecteur 16. Les sorties des détecteurs synchrones 40 et 40' sont couplées respectivement à l'entrée d'amplificateurs 41 et 42, ainsi qu'aux deux entrées directe et inverseuse d'un amplificateur 43. On reviendra sur ces dispositions dans les commentaires sur le fonctionnement du dispositif.

Les ajutages d'injection de gaz réactif 11b et 15b sont reliés en commun, à travers des moyens de réglage et de contrôle de débit classiques et non représentés, à une source d'ozone 2 dans son ensemble, comprenant une tubulure d'arrivée d'oxygène 20, reliée à une source d'oxygène classique, un effluvateur 21, qui sera décrit de façon plus détaillée en référence à la figure 4, et un générateur de tension alternative 22, à haute fréquence, capable de délivrer des tensions de quelques kilovolts.

Le prélèvement d'air atmosphérique à analyser est effectué par un ensemble 3 qui comprend une tubulure d'aspiration 30, qui sera normalement prolongée par une canalisation souple terminée par un "nez" convenable, une pompe 31, un réservoir équipé d'un régulateur de pression 32, d'où part une canalisation 34 qui se divise en deux branches 34a et 34b. La canalisation 34a aboutit à l'ajutage 15a d'injection d'air à analyser de la chambre 15, tandis que la branche 34b traverse un four de conversion 33 (qui sera décrit en référence à la figure 5), avant d'aboutir à l'ajutage 11a de la chambre 11.

La structure des chambres de réaction apparaîtra plus clairement en référence à la figure 3. La paroi 60 de cette chambre 11 définit une cavité en paraboloïde de foyer 61 et d'axe de révolution 62. Un injecteur capillaire 63 dirigé suivant l'axe 62 vient se terminer un peu avant le foyer 61. Avant de faire saillie dans la cavité paraboloïde, l'injecteur passe dans un canal coaxial 64, avec une dérivation 64a d'alimentation. On a compris que l'injecteur 63 forme l'extrémité de l'ajutage 11b pour l'injection de gaz réactif, tandis que le canal 64 est connecté par la dérivation 64a à l'ajutage 11a pour l'atmosphère à analyser. La paroi 60 est très finement polie et recouverte d'un revêtement d'or à haut pouvoir réflecteur.

A l'extrémité ouverte du paraboloïde, la paroi 60 s'évase en gorge annulaire 65, en regard du disque obturateur 12. A la fenêtre 17, est couplée l'optique d'entrée du photomultiplicateur 18, par l'intermédiaire d'une mince couche 18a d'un liquide visqueux dont l'indice de réfraction est sensiblement égal à ceux de la fenêtre 17 et de l'optique d'entrée du photomultiplicateur 18. Cette couche 18a permet, comme on le sait, de supprimer pratiquement les réflexions à l'interface entre la fenêtre et l'optique d'entrée.

On comprendra que, la concentration en gaz réactif dans le flux sortant de l'injecteur 63 (typiquement 1,5 % d'oxygène O₃ dans de l'oxygène O₂) étant très supérieure à la concentration des traces de gaz à analyser dans l'air injecté

par le canal 64 (sensibilité limite prévue 0,1 partie par milliard, ou p.p.b), le débit réglé dans l'injecteur 63 sera très inférieur au débit réglé dans le canal 64, de manière que l'excès de gaz réactif, indispensable en soi pour que 5 le dosage soit significatif, ne soit tout de même pas trop considérable. De ce fait, la zone réactionnelle sera confinée au voisinage de l'extrémité de l'injecteur 63, c'est-à-dire à proximité immédiate du foyer 61. Dans la configuration représentée, près de 80 % des photons émis seront ré-10 fléchis par la paroi 60 pour tomber à incidence normale sur la fenêtre 17, tandis que les 20 % environ qui tombent directement sur la fenêtre 17 s'écartent de l'incidence normale d'au plus 23° (rayons marginaux). Entre 80 et 90 % du flux lumineux émis peut pénétrer dans le photomultiplicateur, de sorte que la dégradation du rapport signal/bruit 15 dû aux pertes de lumière est de l'ordre de 1 à 2 dB.

Pour obtenir un gaz réactif contenant de l'ozone, on fait passer un courant d'oxygène, ou éventuellement un gaz contenant de l'oxygène, dans un effluvateur tel que représenté figure 4. Cet effluvateur 21 est constitué d'un tube 20 de verre 70, muni à une extrémité d'un ajutage latéral 71, et terminé en ajutage 72 à l'autre extrémité. Dans l'axe du tube un fil de nickel 73 forme électrode intérieure et est muni d'une borne d'extrémité 73a, au-delà d'une traversée 25 étanche, à proximité de l'ajutage 71. A l'autre extrémité le fil 73 s'engage dans une cale isolante ajourée 73b qui assure le maintien du fil en position axiale. Autour du tube 70, on a collé une feuille de cuivre 74, munie d'une prise de contact 74a, et recouverte d'une couche isolante 75 30 de résine époxyde. Lorsqu'on applique une tension alternative de fréquence voisine de 65 kHz, de valeur efficace d'environ 3400 volts entre les électrodes 73 et 74, l'effluve qui prend naissance sur l'électrode 73 engendre un rayonnement ultraviolet qui transforme une partie de l'oxygène 35 diatomique en oxygène triatomique, ou ozone. Cette disposition d'effluvateur permet d'obtenir, par un processus classique en soi, une teneur en ozone d'environ 1,5 %.

On a déjà signalé, en référence à la figure 1, que la

chambre 15 était alimentée en air atmosphérique contenant des oxydes d'azote, b oxyde NO et peroxyde NO_2 , avec les teneurs d'origine. Comme la réaction de l'ozone accompagnée d'une transition radiative n'agit que sur le b oxyde pour 5 le transformer en peroxyde, la chambre 15 permettra le dosage du b oxyde. Pour obtenir la teneur totale en oxydes d'azote, l'air envoyé à la chambre 11, traverse un four de conversion 33 où règne une température telle que le peroxyde se réduise en b oxyde. La structure du four 33 est présentée 10 figure 5.

Le four 33 comporte une enveloppe isolante composée d'une enceinte 80, à double paroi 80a, 80b, en verre dur argenté, entre lesquelles on a établi le vide ; on reconnaît là la structure dite de "vase Dewar". A l'intérieur de 15 l'enceinte 80 on a disposé un élément chauffant 81 composé d'un fil électriquement résistant bobiné sur une carcasse réfractaire tubulaire. A l'intérieur de l'élément 81 un serpentin 82 en quartz enroulé en spirale, avec une entrée axiale 82a et une sortie 82b en extrémité de spirale, et 20 d'une longueur développée d'environ 2,5 m est traversé par l'air contenant les oxydes d'azote. Un calorifugeage 83, constitué par de la vermiculite, est disposé entre l'élément chauffant 81 et la paroi 80b de l'enceinte 80, pour parfaire l'isolation thermique et protéger l'enceinte 80 contre 25 des échauffements excessifs. On comprendra que la température à l'intérieur du four 33 est régulée par l'intermédiaire d'une sonde thermique (non représentée) attaquant un dispositif d'asservissement de la puissance appliquée à l'élément chauffant 81, dispositif d'asservissement classique à 30 action proportionnelle, intégrale et dérivée (P I D).

On utilise un serpentin en quartz de préférence à des serpentins en molybdène ou en acier inoxydable qui ont une action catalytique sur la transformation du peroxyde d'azote en b oxyde et peuvent être plus courts, en raison des 35 risques d'empoisonnement des catalyseurs.

Pour l'aspiration de l'air atmosphérique à analyser, puis son injection à débit constant dans les chambres de réaction, on utilise un appareillage représenté à la figure

6, et comprenant une pompe à soufflet métallique 31 et un régulateur de pression 32.

La pompe 31 comprend un moteur 90 entraînant un jeu de galets excentriques 91. A un galet 91 est associé un poussoir 92 solidaire du fond d'un soufflet métallique 93, qui se comprime ou s'étend sous l'action antagoniste du poussoir 92 et d'un ressort interne (non représenté). L'extrémité fixe du soufflet 93 comporte une culasse 94 munie d'un clapet d'aspiration 94a et d'un clapet de refoulement 94b.

Cette pompe peut comporter plusieurs corps à soufflet tels que 93 par des galets respectifs (ici deux), de façon à pouvoir travailler en double effet, ou fournir à plusieurs circuits gazeux des volumes de gaz du même ordre de grandeur.

On pourrait notamment alimenter l'effluvateur générateur d'ozone par un corps de la pompe 31.

L'air refoulé par le clapet 94b est envoyé à un réservoir 95, à pression réglée, de façon que l'écoulement à travers un étranglement calibré (schématisé en 96), au-delà duquel la pression est celle qui règne dans les chambres de réaction, soit à débit réglé.

Pour le réglage de la pression dans le réservoir 95, celui-ci est équipé d'une électrovanne de fuite 99, et d'un capteur de pression 97 attaquant un asservissement 98 commandant l'électrovanne 99. L'asservissement 98 est constitué par un générateur de signaux rectangulaires à fréquence de récurrence de quelques Hz, et un cycle de travail variable en dépendance du signal de pression délivré par le capteur 97. Une augmentation de pression dans le réservoir 95 se traduit par une augmentation du cycle de travail, et par tant par des ouvertures périodiques plus longues de l'électrovanne 99.

On a évoqué à plusieurs reprises la détection synchrone des signaux issus des photomultiplicateurs 18 et 18' de la figure 1. Les détecteurs synchrones 40 et 40' seront de préférence du type décrit dans la demande de brevet français N° 2.412.203. Ces détecteurs comportent des échantillonneurs qui prélèvent, à intervalles périodiques dans la période du signal de synchronisation provenant du photodétecteur 16,

les valeurs de signal issues du photomultiplicateur couplé à l'entrée. Les échantillons successifs subissent une sommation pondérée pour fournir une moyenne de l'amplitude de signal. Les moyennes résultant des périodes successives sont 5 mémorisées, puis traitées pour exprimer la valeur la plus probable de l'amplitude de signal. On arrive ainsi à extraire du signal issu du photomultiplicateur, et modulé au rythme des masquages et démasquages des chambres de réaction par le disque 12, l'amplitude de signal cohérent avec le signal 10 de synchronisation, malgré un rapport signal/bruit très faible.

Finalement, grâce à la détection synchrone et à la forme des chambres de réaction à haute capacité de collection de photons, il est généralement inutile de refroidir les 15 photomultiplicateurs à la température de la neige carbonique, suivant la pratique usuelle, pour abaisser le facteur de bruit thermique de ces photomultiplicateurs.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits, mais en embrasse toutes les variantes d'exécution. Notamment les chambres de réaction paraboloides en 20 combinaison avec l'obturateur tournant pourraient être utilisées pour des réactions chimoluminescentes en phase gazeuse autres que la réaction du bioxyde d'azote sur l'ozone, sans sortir pour autant du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Dispositif pour le dosage d'un composant dans une atmosphère à analyser, par détermination de la quantité de lumière émise par réaction luminescente de ce composant avec un gaz réactif, comportant une source de gaz réactif, un moyen d'aspiration de l'atmosphère à analyser à débit réglé, une chambre de réaction comprenant des ajutages d'injection reliés respectivement au moyen d'aspiration et à la source de gaz réactif, une tubulure de sortie reliée à une pompe à vide, et une fenêtre transparente pour le couplage optique de la chambre de réaction à un transducteur photo-électronique associé, un obturateur tournant disposé sur le trajet optique entre chambre et transducteur pour alternativement masquer et démasquer la fenêtre, et un ensemble de détection synchrone couplé respectivement à l'obturateur et au transducteur, caractérisé en ce que ladite chambre de réaction comporte une paroi concave réfléchissante en paraboloïde de révolution, les ajutages débouchant concentriques à proximité du foyer du paraboloïde, tandis que la fenêtre est disposée dans un plan perpendiculaire à l'axe du paraboloïde en liaison étanche avec ladite paroi.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit obturateur tournant est un disque entraîné par un moteur autour d'un axe parallèle à l'axe du paraboloïde, et comportant au moins une encoche démasquant entièrement ladite fenêtre.

3. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit disque est logé dans une extension de la chambre de réaction telle qu'il soit situé au voisinage de ladite fenêtre, entre celle-ci et le foyer du paraboloïde.

4. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que la chambre possède une gorge annulaire d'où débouche ladite tubulure de sortie, pratiquée dans ladite paroi concave au ras de l'extension de logement du disque entre celui-ci et le foyer.

5. Dispositif selon une quelconque des revendications 1 à 4, pour le dosage d'oxyde d'azote par réaction entre le bioxyde et l'ozone, caractérisé en ce que la source de gaz

réactif est un générateur d'ozone.

6. Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit générateur d'ozone comporte une enceinte tubulaire isolante reliée à une source d'oxygène et équipée 5 d'une électrode extérieure et d'une électrode filiforme axiale, les électrodes étant couplées aux sorties d'un générateur de tension alternative haute fréquence.

7. Dispositif selon une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce qu'un four de conversion adapté à amener 10 les oxydes d'azote à l'état de bioxyde est inséré entre le moyen d'aspiration d'atmosphère à analyser et l'ajutage d'injection respectif de la chambre.

8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit four convertisseur comporte une résistance 15 électrique chauffante tubulaire logée dans une enceinte thermiquement isolée à double paroi entre lesquelles règne le vide, un serpentin en quartz traversé par l'atmosphère à analyser étant disposé à l'intérieur de la résistance tubulaire.

20 9. Dispositif selon la revendication 7 ou la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comporte deux chambres de réaction en paraboloïdes à axes parallèles, avec un obturateur commun, les ajutages d'injection d'atmosphère à analyser étant reliés respectivement en amont et en aval du four 25 de conversion.

10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que les sorties des ensembles de détection synchrone couplés aux transducteurs associés aux deux chambres attaquent un amplificateur différentiel.

30 11. Dispositif selon une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le transducteur photo-électrique associé à la chambre est un photomultiplicateur.

12. Dispositif selon les revendications 8 et 11 prises conjointement, caractérisé en ce que le photomultiplicateur 35 est couplé optiquement à la fenêtre de la chambre associée par un liquide avec un indice de réfraction sensiblement égal à celui de la fenêtre.

13. Dispositif selon une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le moyen d'aspiration comporte une pompe à soufflet métallique débitant dans un volume tampon équipé d'un régulateur de pression.

5 14. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que le régulateur de pression comprend un capteur de pression, une électrovanne mettant en communication le volume avec l'atmosphère extérieure à travers une fuite étranglée en réponse à un de deux états d'un signal périodique 10 délivré par un générateur piloté en durée relative des états par le capteur de pression.

FIG.1

1/2

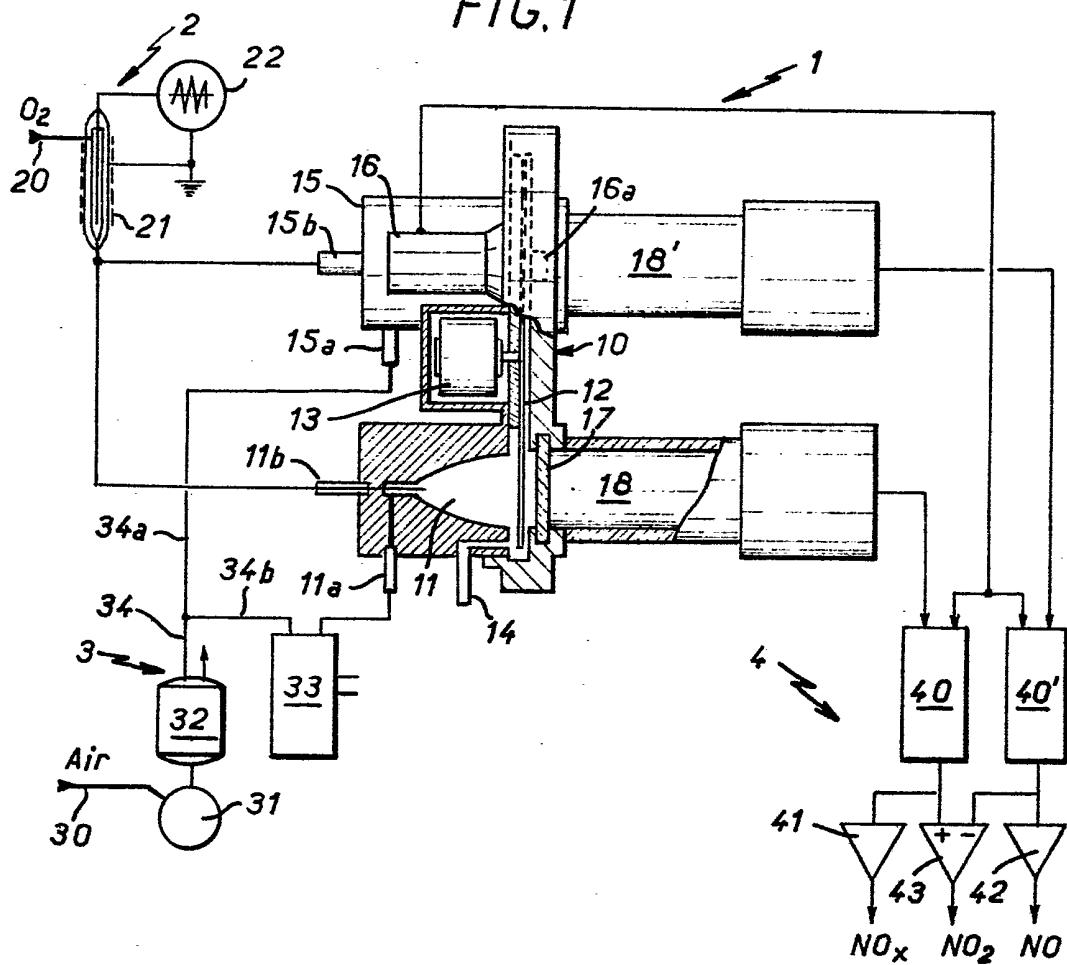


FIG.2

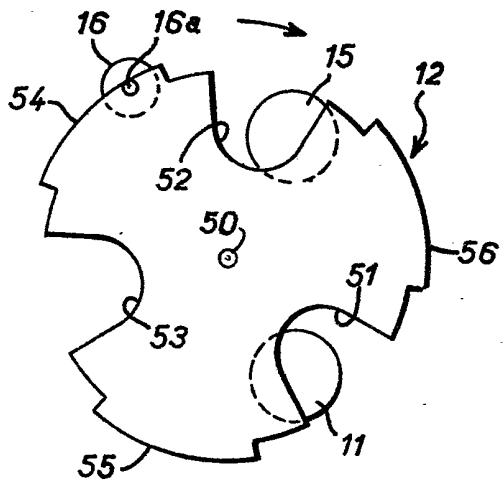
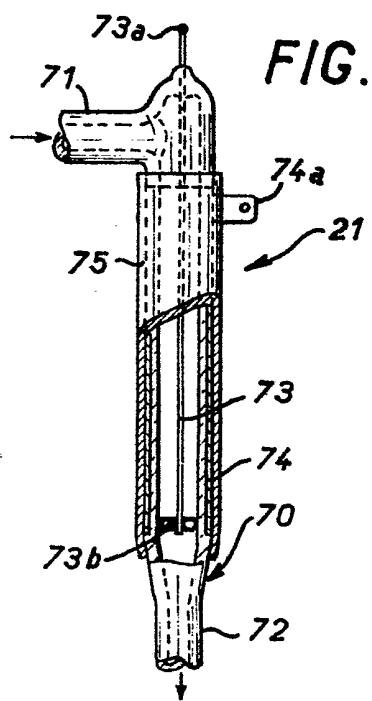


FIG.4



2495775

2/2.

FIG. 3

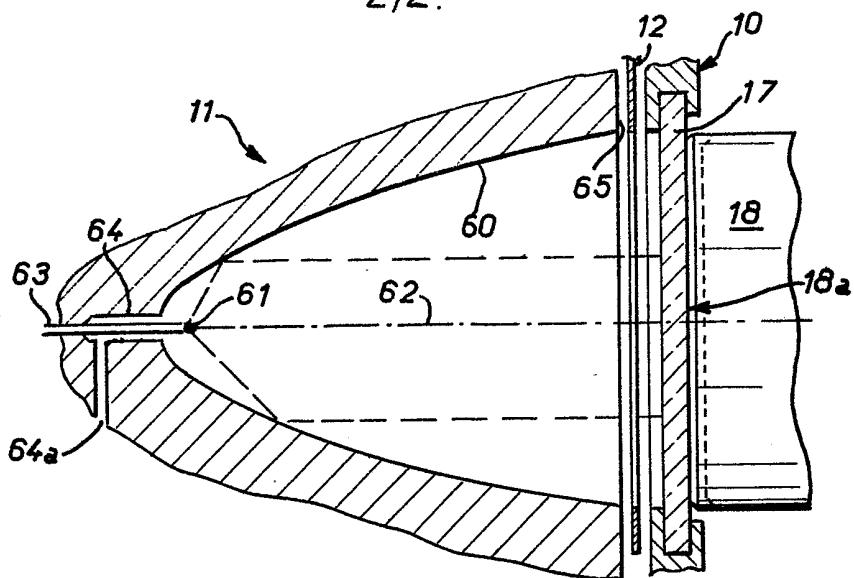


FIG. 5

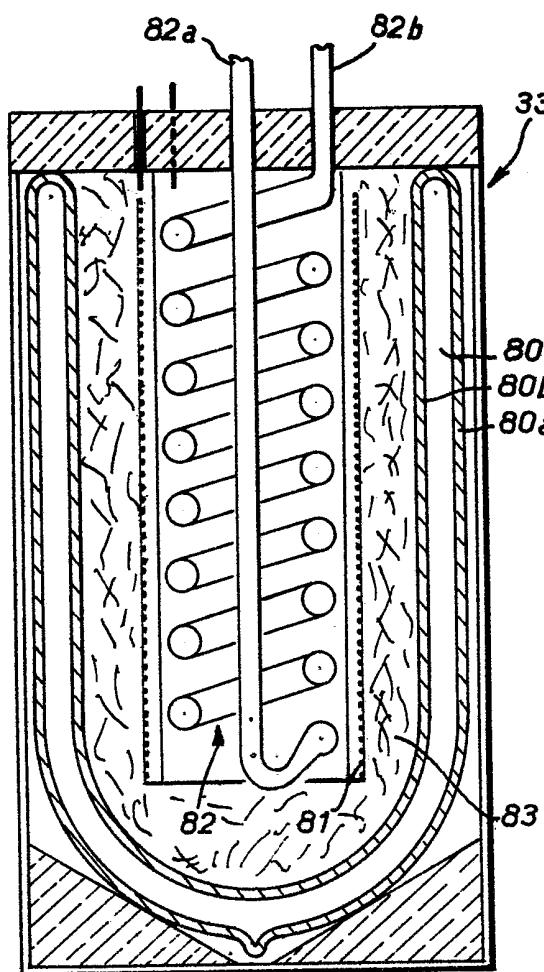


FIG. 6

