

A

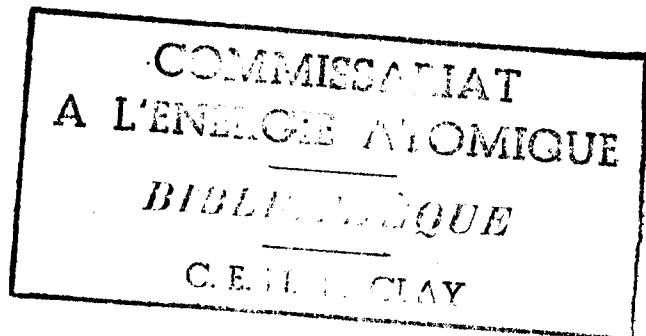
- Note C.E.A. n° 457 -

Département de Métallurgie  
Service de Recherches de Métallurgie  
Physique et Chimique

**PRINCIPE ET CONSTRUCTION D'UNE CELLULE  
DE DOSAGE DES FAIBLES QUANTITES D'OXYGENE DANS LES GAZ**

par

Bernard SCHAUB et Jean-Paul NOLIN



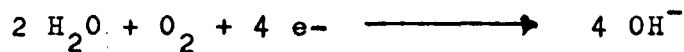
- Février 1964 -

1°/ - PRINCIPE :

Cette cellule est principalement constituée par une pile. Elle est inspirée de la cellule de HERSCH (réf.1) et des travaux ultérieurs de MM. DEWEY et GRAY (réf.2). La pile est faite d'une cathode en argent et d'une anode en cadmium séparées par une membrane poreuse imprégnée d'une solution de potasse.

L'oxygène contenu dans le gaz à analyser est absorbé sur la surface de la cathode et passe à travers la membrane par l'intermédiaire d'ions hydroxyles. Le cadmium qui constitue l'anode s'oxyde.

Ces deux réactions électrochimiques sont donc de la forme:



Il en résulte un courant électrique dans le circuit extérieur branché aux bornes de la pile.

Il est évident qu'on peut choisir comme anode d'autres métaux que le Cd, à condition que ces métaux soient, dans les conditions où l'on opère, moins électropositifs que l'hydrogène, c'est-à-dire dont le potentiel de décharge  $E^0$  soit inférieur à - 0,06 pH. Le pH étant voisin de 14 dans notre cas, - 0,06 pH = - 0,84 volts et on peut choisir le plomb comme métal anodique. C'est la solution préconisée par HERSCH.

....

L'expérience nous a prouvé que la pile Ag - Pb était plus sensible que la pile Ag - Cd mais qu'elle se polarisait beaucoup plus rapidement. Or, il n'est pas possible de régénérer la pile Ag - Pb (\*) alors que comme nous le verrons plus loin ceci est possible avec la pile Cd - Ag.

## 2°/ - CONSTRUCTION DE LA PILE :

La pile est constituée (voir fig.1) d'une tige de graphite non poreux autour duquel on enroule successivement :

- une feuille du métal anodique
- une 1ère feuille d'une membrane poreuse (PORVIC S réf.3)
- un ruban de platine (électrode de régénération - voir 3°)
- une 2ème feuille de PORVIC
- un premier enroulement en fil d'argent destiné à maintenir serré tout l'ensemble, sur lequel on bobine ensuite un dernier enroulement fait d'un fil d'argent préalablement "boudiné" de façon à avoir la plus grande surface possible d'échange.
- un fil de platine est maintenu, par une cheville en matière plastique, en contact avec le graphite et sert de sortie d'électrode pour le Cd.

L'ensemble de la pile est introduit à frottement doux dans un tube vertical en pyrex. Les 3 électrodes sortent du tube au travers d'un bouchon rodé, auquel elles sont scellées à l'araldite.

\* - (l'oxydation du plomb étant irréversible).

L'extrémité inférieure de la pile se trouve à quelques cm au-dessus d'une solution de potasse à 32% contenue dans le tube en pyrex dont l'extrémité inférieure est obturée et est traversée par un petit tube permettant de faire barboter dans la solution de potasse le gaz à analyser. Un petit ruban de PORVIC maintenu serré par le premier enroulement en argent, au contact de la 2ème feuille de PORVIC, trempe dans la solution de potasse et maintient ainsi par capillarité, les membranes poreuses de la pile toujours imprégnées par l'électrolyte.

Le gaz à analyser passe au préalable dans un autre tube de pyrex, rempli d'une solution de potasse à 12%, dans lequel se trouve 2 électrodes en platine destinées au calibrage de l'appareil (voir 4°). Le gaz arrive à la base du tube calibrateur au travers d'un verre fritté n° 2 de façon à barboter finement divisé dans la solution de potasse à 12%.

L'ensemble de la verrerie est représenté fig. 2 , et la pile cliché 1. L'appareil est placé dans une chambre thermostatée à 34° par de l'air brassé par un ventilateur, réchauffé sur des lampes électriques, lesquelles sont commandées par un thermomètre à contact (cliché 2).

Un rotamètre surmonté d'un clapet à bille est placé avant le calibrateur. Le gaz sortant de la pile passe dans un débulleur à eau de façon à empêcher tout retour de l'oxygène atmosphérique dans la cellule. De plus cette eau désoxydée par le barbotage peut servir à rétablir les niveaux des électrolytes.

.....

3°/ - REGENERATION DE LA PILE :

Quand la pile a fonctionné un certain temps, le cadmium est trop oxydé et la sensibilité diminue.

Il suffit alors de porter le Cd à un potentiel négatif par rapport à l'enroulement de platine pour produire une régénération du Cd. On ne peut appliquer le potentiel positif à l'argent car ceci entraînerait sa dissolution.

Pour la pile dessinée fig. 1 un courant de 300 mA suffit pour régénérer rapidement la pile.

4°/ - CALIBRAGE :

Il consiste à apporter dans le courant gazeux à analyser une quantité connue d'oxygène.

Cela se fait dans le tube de calibrage en réalisant une électrolyse entre ses deux électrodes de platine.

La masse  $m$  d'oxygène dégagée sera :

$$m = \frac{1}{96.500} \cdot \frac{M}{n} I \cdot t.$$

soit  $V_0$  le volume en cc dégagé dans les conditions normales

$$\text{on a : } \frac{V_0}{22.400} = \frac{m}{M}$$

soit :

$$IA = \frac{V_0}{22.400} \times \frac{96.500 \times 4}{t.\text{sec.}}$$

....

A la pression P et à la température T , l'on aura :

$$I(A) = \frac{96.500 \times 4}{22.400 \times 60} \times \frac{V}{t.min.} \times \frac{P/760}{T/273}$$

A 34° et 760 mm Hg, il vient :

$$I_A = 0,255 \frac{V^{cc}}{t(min)}$$

V/t représente le débit d'oxygène, c'est-à-dire le débit du gaz porteur D multiplié par la concentration en oxygène C .

Si D s'exprime en cc/min. et C en vpm, il vient :

$$C = \frac{I_{\mu A}}{0,255 \times D}$$

La loi de Faraday n'est applicable que si aucune réaction cathodique de l'oxygène n'intervient.

Il a été montré que cela ne se produisait pas pour les fortes densités de courant d'électrolyse. Aussi, il y a intérêt à réduire la surface anodique à un point.

Ainsi avons nous constitué les 2 électrodes de calibrage par du fil de platine de 2/10 mm enrobé dans du verre, le platine étant ensuite coupé à ras de l'enrobage.

#### 5°/ - PERFORMANCES :

Nous avons utilisé la pile en la shuntant par diverses résistances de charge et en mesurant les tensions aux bornes de ces résistances avec un millivoltmètre à spot lumineux, à plusieurs sensibilités, d'une résistance interne minima de 8000  $\Omega$  et permettant d'étaler à la plus forte sensibilité 2,5 mV sur 25 cm d'échelle.

....

De l'hélium purifié sur pyrolusite suivie d'un piège à zeolithe refroidi à l'azote liquide servait de gaz porteur et sa teneur en oxygène vérifiée par chromatographie était inférieure à 0,2 vpm.

a) - sensibilité -

Le débit du gaz porteur étant de 100 cc/min., la résistance de charge de 100  $\Omega$ , nous avons ajouté par l'électrolyseur des quantités connues d'oxygène.

Les résultats sont inscrits dans le tableau suivant qui donne l'écart de tension entre la tension donnée par la cellule pour le gaz pur et celle donnée pour une concentration supplémentaire en oxygène

Concentration en oxygène	$\Delta V$
8 vpm	2,14 m V
16	4,46 m V
32	8,80 m V
40	11 m V
80	20 m V
160	35 m V
320	58 m V

On constate que la variation de tension est linéaire jusqu'à 40 vpm et que la sensibilité est de 0,27 m V par vpm, ce qui se traduit avec le millivoltmètre utilisé par approximativement 25 mm d'échelle par vpm d'oxygène, ce qui permet de détecter avec précision des teneurs de l'ordre de 0,2 vpm.

....

b) - influence du débit -

Plus le débit sera faible, plus l'oxygène passant sur l'argent aura de chance d'être absorbé et plus la sensibilité augmentera. Mais si le débit diminue, le temps de réponse (temps mis par la cellule pour atteindre 90% de la tension d'équilibre) sera long. Le tableau suivant donne pour une résistance de charge de  $100\ \Omega$ , et pour un gaz contenant 6 vpm d'oxygène l'influence du débit sur la variation de tension et le temps de réponse correspondant.

Débit cc/min.	$\Delta V$	temps de réponse en min.
40	2,1 mV	6
100	1,5 mV	4
150	1,2 mV	3
200	1,1 mV	1,5

Dans le cas le plus général un débit de 100 cc/min. est donc convenable.

c) - influence de la résistance de charge -

Lorsque pour une concentration en oxygène donnée on mesure l'intensité débitée par la pile pour diverses résistances de charge, on s'aperçoit que cette intensité reste constante quand R est compris entre 100 et  $1000\ \Omega$ .

On aura donc intérêt pour les teneurs faibles en oxygène à choisir une résistance de  $1000\ \Omega$  et pour les fortes teneurs une résistance de  $100\ \Omega$ , le temps de réponse se trouvant d'ailleurs ainsi fortement diminué. En moyenne  $300\ \Omega$  de résistance de charge conviennent parfaitement.

....



d) - influence de la température -

Nous avons constaté expérimentalement que la tension de la pile pour une valeur donnée de la concentration en oxygène, varie de 5/100 pour des écarts de température de 1° centigrade. Aussi est-il nettement suffisant de thermostatier la pile par une circulation d'air.

6°/ - CIRCUITS ELECTRIQUES - voir fig.3

Ils sont contenus dans un petit coffret extérieur et permettent de choisir une résistance de charge, et de réaliser un calibrage, ou une régénération.

La tension de calibrage ou de régénération est produite par un redresseur 30 volts 300 mA.

Un contacteur I à 2 galettes 4 positions permet en position 3, 2 ou 1 d'appliquer différentes tensions, réglables par l'intermédiaire de potentiomètres, aux électrodes de calibrages. Le débit est contrôlé par un mA à 3 sensibilités 0 - 1 mA, 0 - 3 mA, 0 - 10 mA par exemple.

En position A, le circuit de calibrage est déconnecté, et la tension continue du redresseur est disponible pour une régénération éventuelle de la cellule.

Un contacteur II à 4 galettes 6 directions permet en position 1 - 2 - 3 ou 4 de connecter diverses résistances de charge, en position CC de court-circuiter le cadre du galvanomètre pour réglage du zéro, et en position R de déconnecter le galvanomètre et d'envoyer la tension de régénération sur les électrodes Pt-Cd, à condition que le contacteur I soit bien en position.A.

....

Un petit rhéostat de  $100 \Omega$  - 5 watts permet de régler l'intensité de régénération aux environs de 300 mA.

L'ensemble de ces contacteurs permet d'éviter toute fausse manoeuvre préjudiciable aux appareils de mesure.

### C O N C L U S I O N

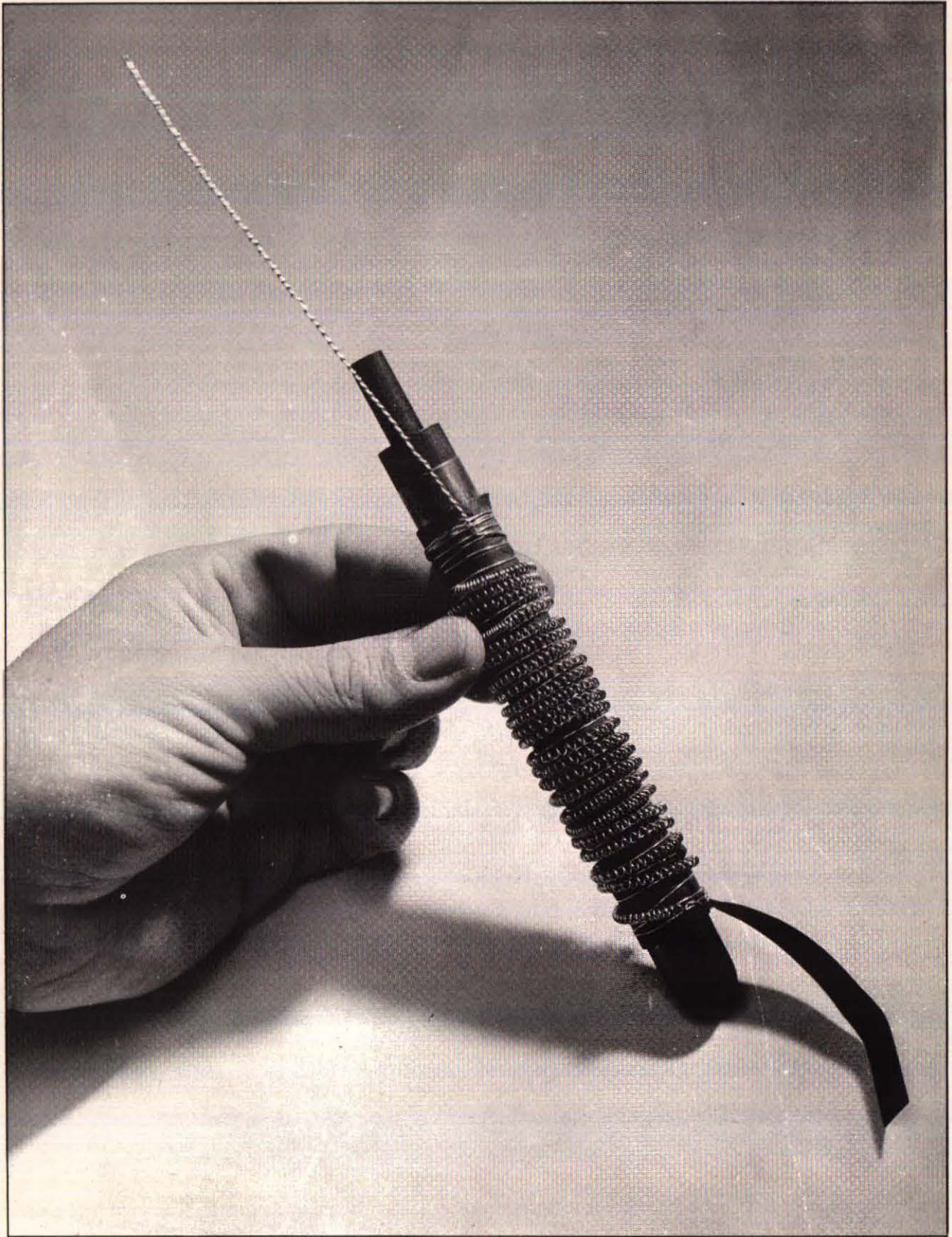
Un appareil de dosage de l'oxygène extrêmement sensible et de réalisation simple vient d'être décrit.

Il permet de s'équiper en doseurs d'oxygène, à frais minime, les rares appareils existant sur le marché étant d'un prix prohibitif et d'un emploi, à notre avis, moins commode.

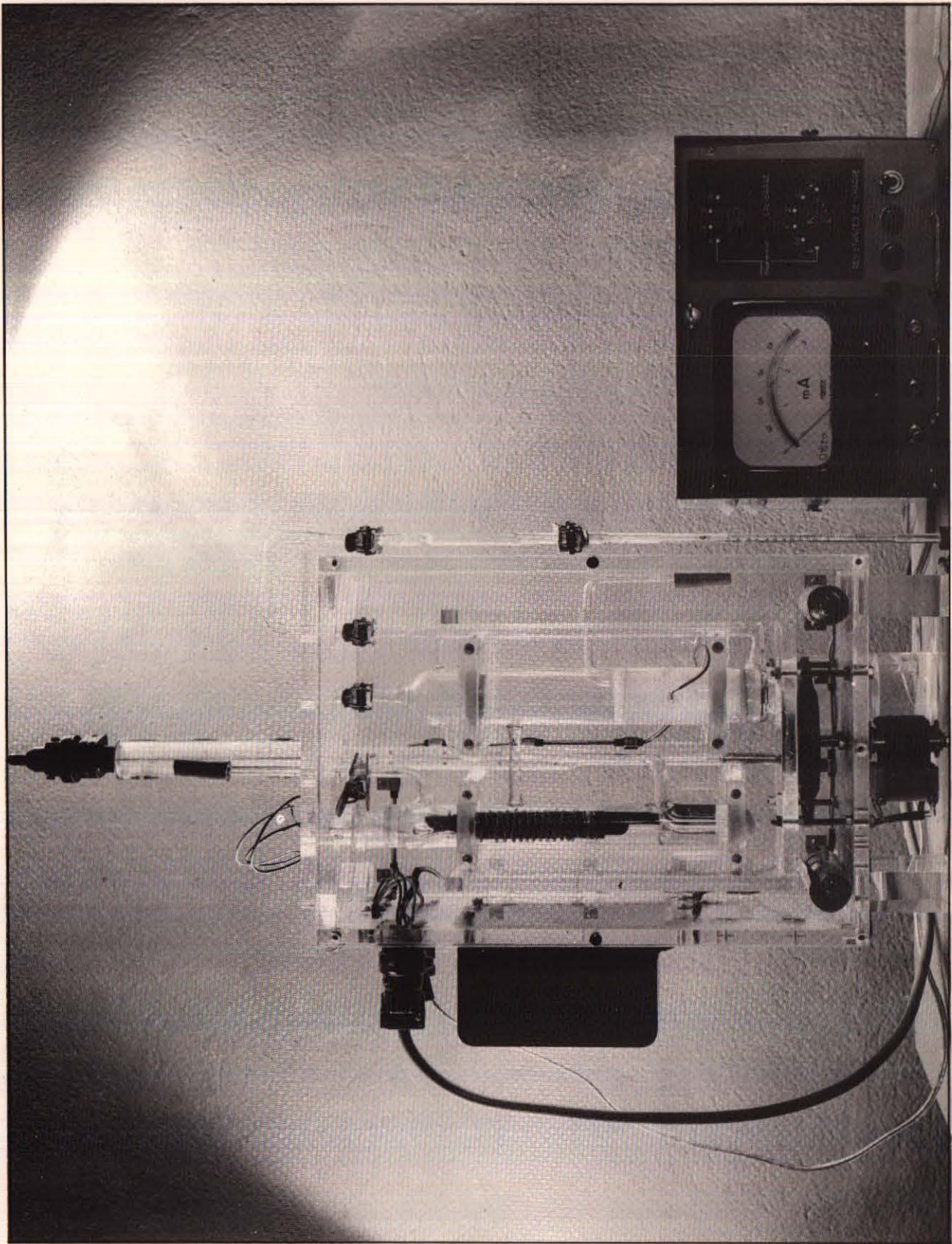
*Manuscrit reçu le 14 janvier 1964.*

### REFERENCES :

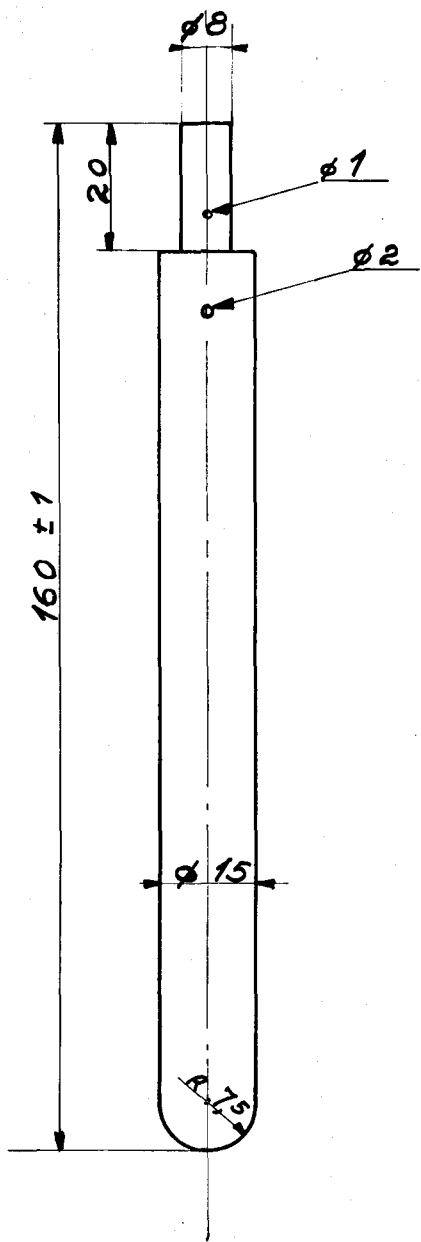
- 1) - HERSCH - Patent Spécification 707.323 - 1954
- 2) - Dewey and Gray Mount Vernon Hospital - Northwood -  
Middlesex Journal of the polarographic Society n° 1 - 1961.
- 3) - Société Thermap. 37, av. FD-Roosevelt - PARIS (8ème)  
ELY. 25-97



CLICHE 1



CLICHE 2



Electrode en Graphite  
Qualité TFA

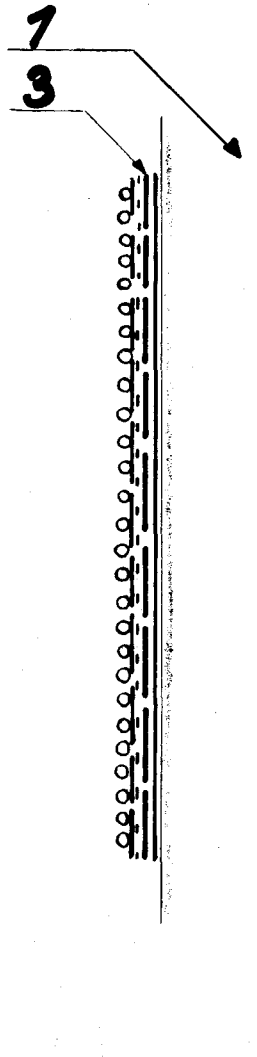
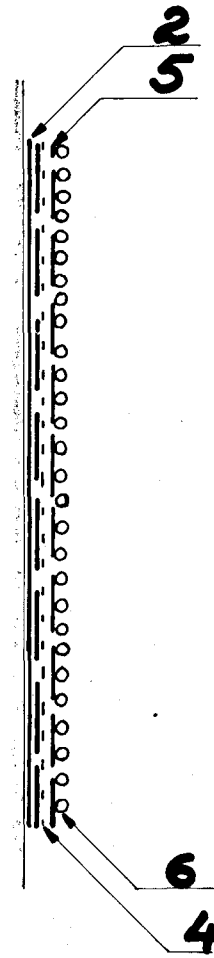
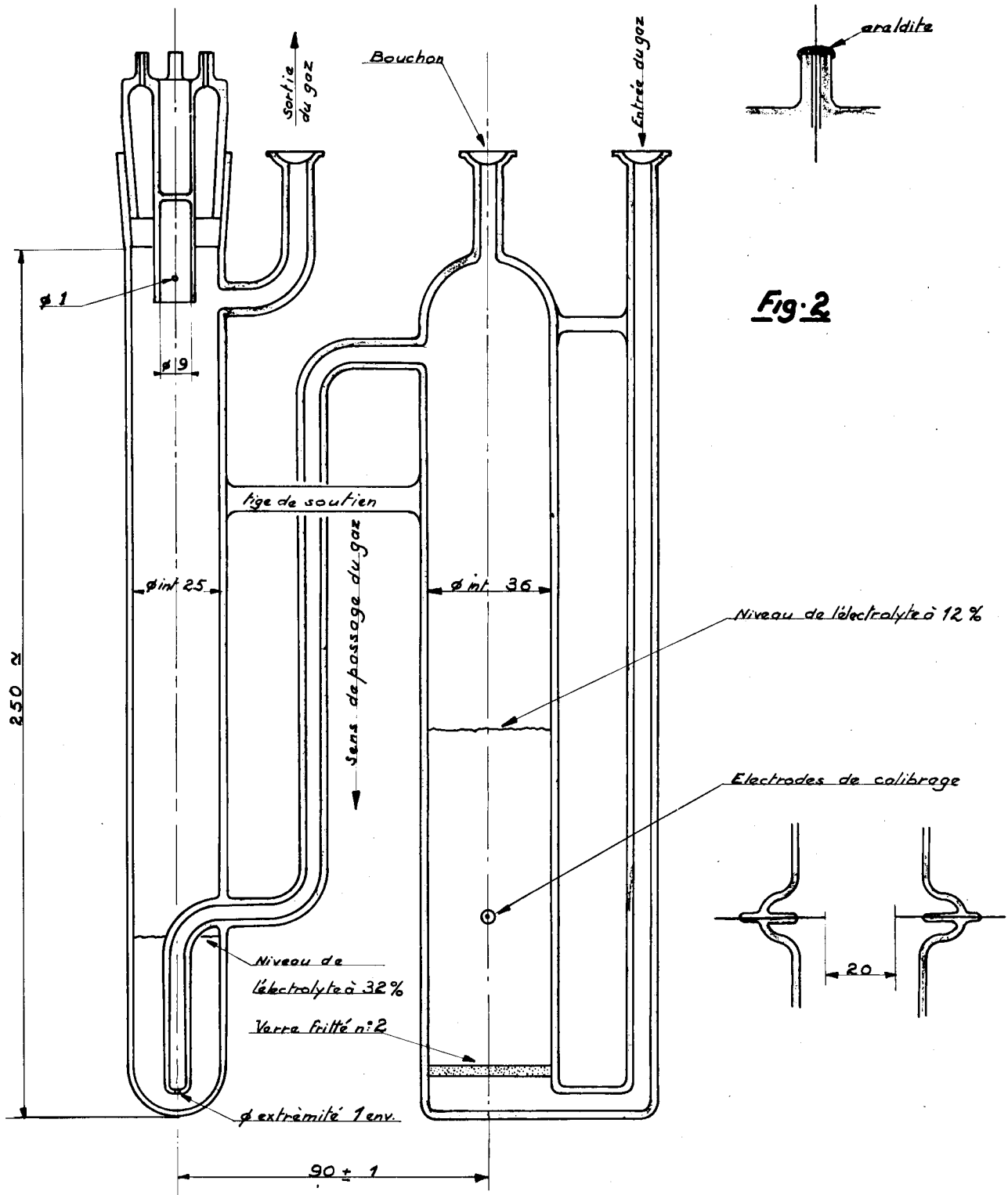


Schéma de la  
Pile

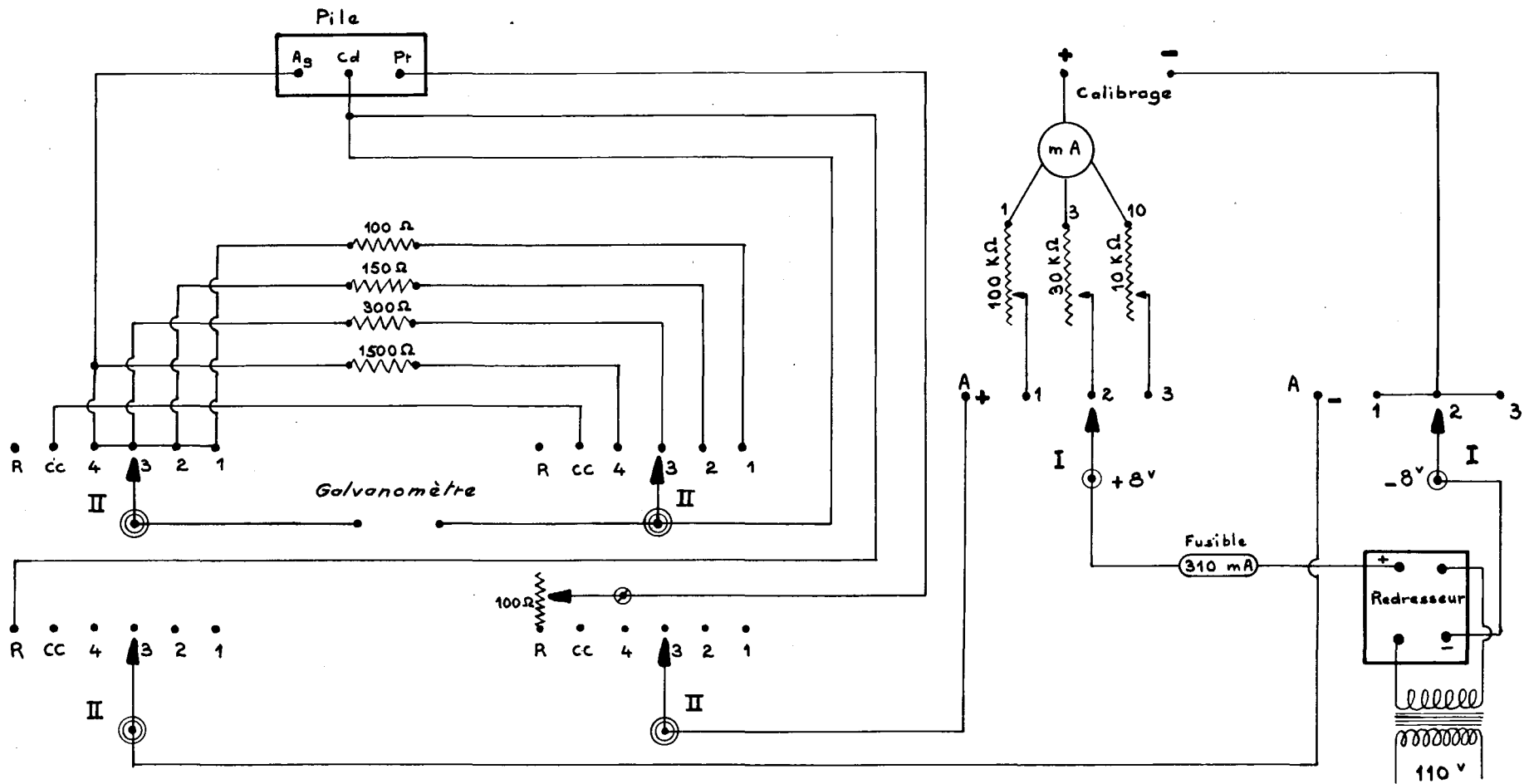


- 1 Graphite
- 2 Feuille de Cd.
- 3 Feuille de Porvite S  
ep: 0,75
- 4 Ruban de Pt bobiné  
en spirales larges
- 5 Feuille de Porvite S  
ep: 0,75
- 6 Fil d'Ag en roulé en hélice

Fig. 1



**Fig. 2**



**Fig. 3**

*Édité par  
le Service de Documentation du C.E.A.  
Centre d'Études Nucléaires de Saclay  
Boîte Postale n° 2 - GIF-sur-YVETTE (S.-et-O.)  
France.*