
Présentation du dispositif expérimental de mesure d'espèces aromatiques par LIF en jet supersonique

Ce chapitre a pour objectif de décrire le dispositif expérimental utilisé pour la mesure des espèces aromatiques par fluorescence induite par laser au sein d'un jet supersonique, nous expliquerons de façon détaillée les différentes parties du dispositif en mettant en avant les améliorations mises en place pour palier aux problèmes survenus au cours de ce projet.

Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure des espèces aromatiques est représenté dans son ensemble sur la Figure IV.1. Le schéma étant relativement complexe, celui –ci est divisé en deux parties principales : le dispositif de génération de la flamme et le système d'analyse des espèces par fluorescence induite par laser en jet froid.

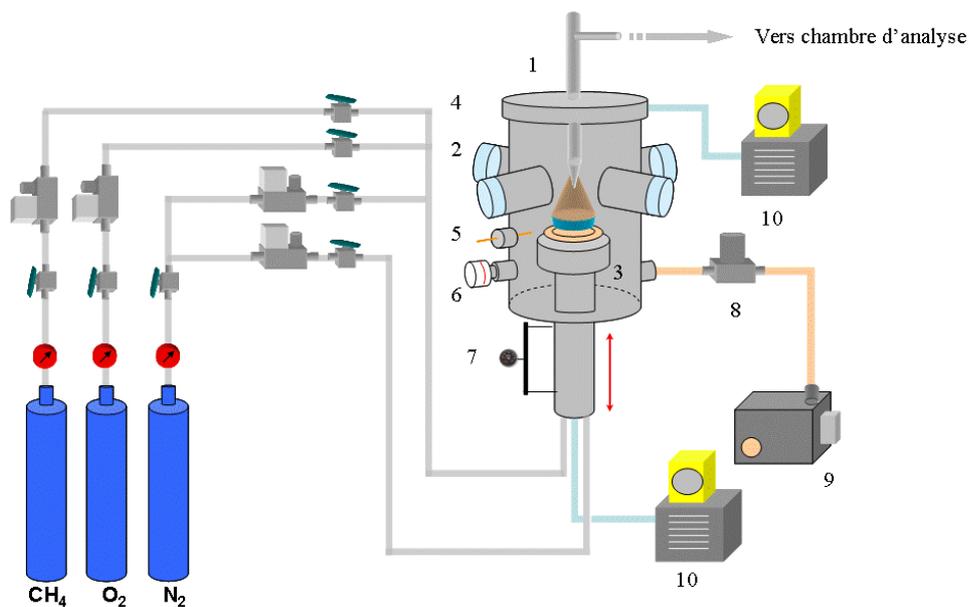
Le système de génération de flamme est décomposé en trois principaux éléments :

- L'injection des gaz pour l'alimentation du brûleur
- Le brûleur et son enceinte pour la stabilisation des flammes
- La sonde de prélèvement des espèces pour l'analyse

Le dispositif d'analyse des espèces aromatiques par jet froid est quant à lui constitué de quatre principaux éléments :

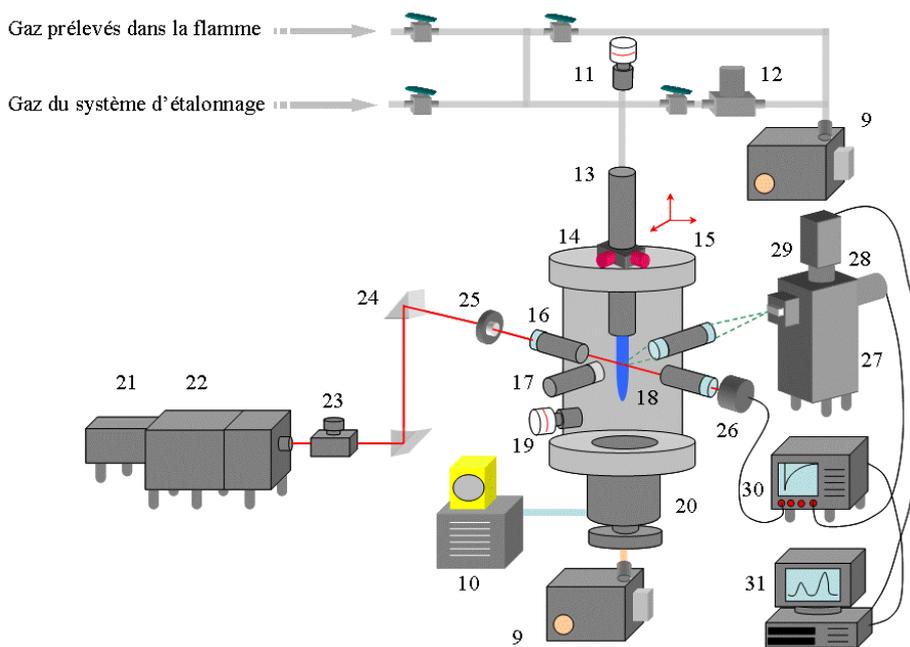
- La source laser et son dispositif optique
- La chambre d'analyse où est généré le jet supersonique
- Le système de détection de la fluorescence
- Le système de quantification des signaux de fluorescence par étalonnage

- 1 : Microsonde en quartz
- 2 : Hublots
- 3 : Brûleur
- 4 : Enceinte basse pression
- 5 : Système d'allumage par décharge électrique
- 6 : Jauge de pression capacitive 0 – 1000 Torr
- 7 : Repère micrométrique
- 8 : Vanne de régulation de pression du brûleur
- 9 : Pompe primaire
- 10 : Bain thermostaté
- 11 : Jauge de pression capacitive 0 – 100 mBar
- 12 : Vanne de régulation de pression de la buse
- 13 : Buse
- 14 : Platine de translation XYZ de la buse



Dispositif de génération de la flamme basse pression

- 15 : Chambre à vide
- 16 : Accès optique
- 17 : Miroir de renvoi de la fluorescence
- 18 : Jet supersonique
- 19 : Jauge de pression capacitive 10^{-9} – 1 Bar
- 20 : Pompe turbomoléculaire
- 21 : Laser YAG
- 22 : Laser à colorant
- 23 : Atténuateur d'énergie
- 24 : Prisme
- 25 : Diaphragme
- 26 : Photodiode
- 27 : Monochromateur
- 28 : Photomultiplicateur
- 29 : Caméra ICCD
- 30 : Oscilloscope numérique
- 31 : PC



Dispositif d'analyse

-  Vanne
-  Régulateur débit massique

Figure IV.1 : Schéma général du dispositif expérimental de mesure des composés aromatiques

I Présentation du dispositif générant la flamme

I.1 Le brûleur et son enceinte

Le brûleur utilisé pour générer nos flammes à basse pression est un brûleur de type McKenna (The McKenna Flat Flame Burner, Holthuis and associates, P.O. Box 1531, Sebastopol, CA 95473), brûleur de référence couramment employé pour des études de structure de flamme. Une vue schématique de ce brûleur est présentée sur la Figure IV.2. Celui-ci est constitué d'un poreux en bronze de 6 cm de diamètre traversé par le mélange réactif et d'un poreux annulaire de 1cm de large pour le passage de la garde d'azote. Le brûleur est équipé d'un circuit de circulation d'eau fermée contrôlée par un cryothermostat (Lauda E100) afin de réguler la température du poreux à 50°C. La flamme se stabilise parallèlement à la surface du brûleur.

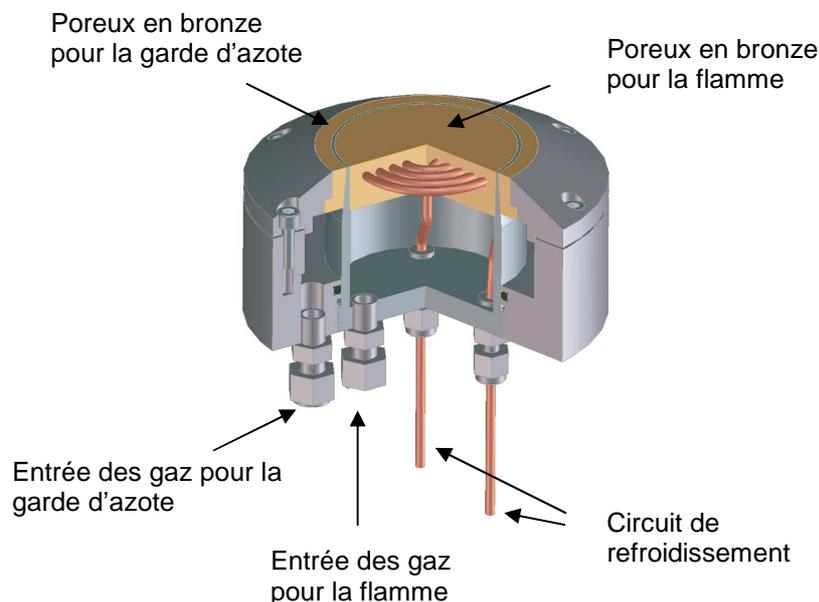


Figure IV.2 : Coupe schématique du brûleur McKenna

L'alimentation en gaz du brûleur est réglée par le biais de 4 régulateurs de débits massiques (RDM) : Un RDM Tylan 5 slpm N₂, un RDM Tylan 2 slpm O₂ et un RDM Bronkhörst 2 slpm CH₄ pour l'alimentation de la flamme ainsi qu'un RDM Bronkhörst 10

slpm N₂ pour l'alimentation de la garde d'azote. Le brûleur est inséré dans une enceinte où règne une pression réduite. La pression dans l'enceinte est obtenue grâce à une pompe à vide à palette Leybold SV 25 qui a une capacité de pompage de 25m³/h. La régulation de pression est réalisée par une vanne de régulation de pression Bronkhörst (série F-001) associée à une jauge capacitive MKS (gamme 0 – 1000 Torr). L'enceinte est pourvue de 4 accès optiques nécessaires pour la visualisation de la flamme et la mesure in situ par diagnostic laser. Le brûleur est mobile selon un axe vertical. La position du brûleur est donc ajustable par rapport à la sonde de prélèvement fixe, permettant ainsi le prélèvement d'espèces à différentes hauteurs dans la flamme et l'établissement de profil de concentration d'espèces. Le déplacement du brûleur est effectué par le biais d'une translation micrométrique, permettant d'ajuster la hauteur avec une précision de l'ordre de $\pm 10 \mu\text{m}$. L'allumage de la flamme se fait quant à lui par décharge électrique en condition de richesse pauvre ($\phi < 1$).

1.2 Conditions expérimentales

Nous avons étudié une flamme plate laminaire de prémélange CH₄/O₂/N₂ stabilisée à basse pression pour différentes conditions expérimentales de richesse et de pression. Le facteur de dilution en azote a été fixé, dans le cadre de notre étude, aux alentours de 14% ce qui est relativement éloigné des conditions habituelles de combustion. Nous avons étudiés plusieurs flammes dans des conditions de pression et de richesse différentes. Pour l'analyse en pression, nous avons générés des flammes de richesse $\phi = 2,32$ pour une gamme de pression comprise entre 110 Torr (13,3 kPa) et 260 Torr (34,7 kPa), correspondant aux limites de stabilité de ces flammes pour un débit de 238 L.h⁻¹ et de richesse 2,32. Pour l'analyse en richesse, nous avons générer des flammes à 200 Torr à ce même débit total pour des richesses comprises entre 1,82 et 2,46 de manière à générer à la fois des flammes suitées et non suitées. La garde d'azote d'un débit d'environ 450 L.h⁻¹ a été placée autour de la flamme lors de toutes les expériences afin d'isoler la flamme des gaz brûlés accumulés dans l'enceinte. L'ensemble des caractéristiques des flammes étudiées pour un débit total de 3,96 L.min⁻¹ (en condition standard de pression et de température) est présenté dans le Tableau IV.1

| ϕ | 1.82 | 1.90 | 1.95 | 2.05 | 2.10 | 2.15 | 2.20 | 2.25 | 2.32 | 2.41 | 2.46 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| X _{CH4} | 41,0% | 41,9% | 42,5% | 43,0% | 44,0% | 44,6% | 45,0% | 45,5% | 46,2% | 47,0% | 47,4% |
| X _{O2} | 45,0% | 44,1% | 43,5% | 42,0% | 42,0% | 41,4% | 41,0% | 40,5% | 39,8% | 39,0% | 38,6% |
| X _{N2} | 14,0% | 14,0% | 14,0% | 15,0% | 14,0% | 14,0% | 14,0% | 14,0% | 14,0% | 14,0% | 14,0% |

Tableau IV.1 : Caractéristiques principales des flammes étudiées à débit de 3,96 L.min⁻¹

1.3 Le système de prélèvement des gaz

L'extraction des espèces au sein la flamme s'opère par le biais d'une microsonde positionnée et centrée au dessus du poreux. Celle-ci est constituée d'un tube en quartz de 1 cm de diamètre sur 30 cm de longueur et prolongée d'une extrémité effilée de 3 cm de longueur. Le diamètre d'ouverture de la microsonde est de 300 μm . Celui-ci est plus large que dans le cas d'études de flamme non suitée par GC ou MBMS pour lesquelles les diamètres sont en général inférieurs à 200 μm [Huang1996], [Kamphus2008]. Un diamètre de 300 μm a été choisi pour limiter l'obstruction de la microsonde par les suies et permettre la mesure d'espèces en condition de flamme suitée sans trop affecter la résolution spatiale de la technique.

1.4 Injection des gaz dans la chambre à vide

La ligne d'extraction est constituée d'un tube Téflon PTFE thermalisée à l'aide de cordon chauffant à une température comprise entre 110 et 130°C afin d'éviter la condensation des espèces prélevées. La pression dans la ligne de transfert est maintenue à 10 Torr (1,33 kPa) ce qui permet d'une part d'obtenir un débit suffisant de prélèvement pour générer le jet moléculaire et d'autre part de limiter la réactivité des espèces. La pression au niveau de la ligne d'extraction est contrôlée par une vanne de régulation de pression motorisée Pfeiffer RVC300 couplée à un système de pompage constitué d'une pompe à palette (Leybold Trivac E2, capacité de 2,5 m³/h) et d'une pompe turbomoléculaire (Leybold Turbovac50, capacité de 200 m³/h).

II Analyse des espèces aromatiques en jet supersonique

La chambre d'analyse utilisée pour la génération du jet supersonique se compose de deux principaux éléments : une buse servant à l'injection des gaz prélevés et la chambre d'analyse où est généré le jet supersonique. La chambre d'analyse est constituée de différents accès optiques permettant l'excitation laser et la collection du signal de fluorescence. Une vue générale du dispositif d'analyse par jet froid des espèces aromatiques est présentée sur la Figure IV.3.

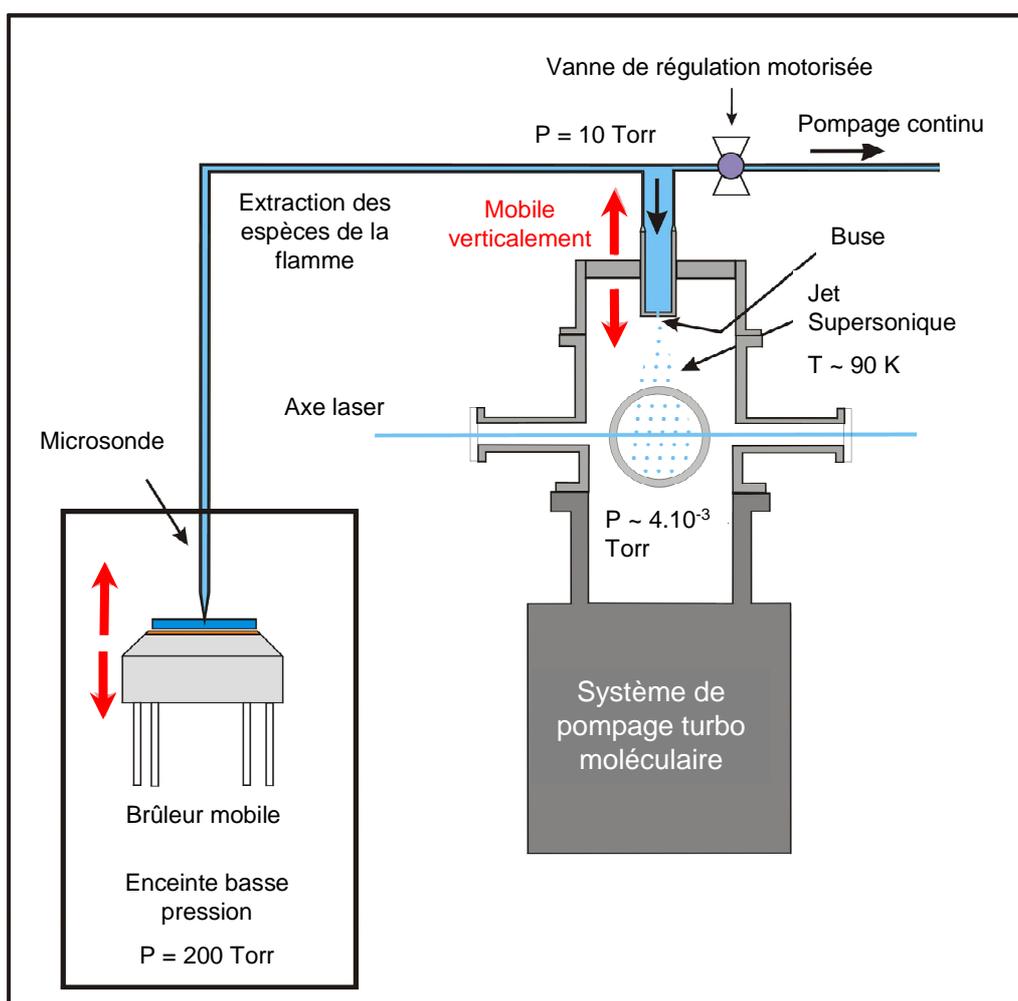


Figure IV.3 : Vue schématique du système de prélèvement des espèces et de la chambre d'analyse

II.1 La buse d'injection des gaz

Une buse est utilisée pour l'injection dans la chambre d'analyse des espèces prélevées dans la flamme. Elle est constituée d'un tube en inox de 40 cm de longueur pour 6 cm de diamètre terminée par un orifice circulaire de 1mm de diamètre afin de générer le jet supersonique. La pression le long de la ligne de prélèvement jusqu'à l'orifice d'injection des gaz est régulée par le biais d'une vanne motorisée (Pfeiffer Vacuum RVC300). Les propriétés de l'écoulement des gaz en jet supersonique étant très dépendantes des dimensions et de la géométrie de l'orifice, plusieurs diamètres d'orifice ont été testés afin d'optimiser le niveau de signal mesuré. Un diamètre de 1 mm s'est avéré être un bon compromis entre la capacité de pompage du système, l'intensité du signal mesuré et la qualité du refroidissement du jet (qui influe sur la simplification des spectres et donc détermine l'aspect sélectif de la méthode). La Figure IV.4 présente un vue schématique des différents éléments composant la buse d'injection des gaz. La géométrie de la buse a évolué tout au long de ce projet afin de minimiser les problèmes de condensation d'espèces dans ce système.

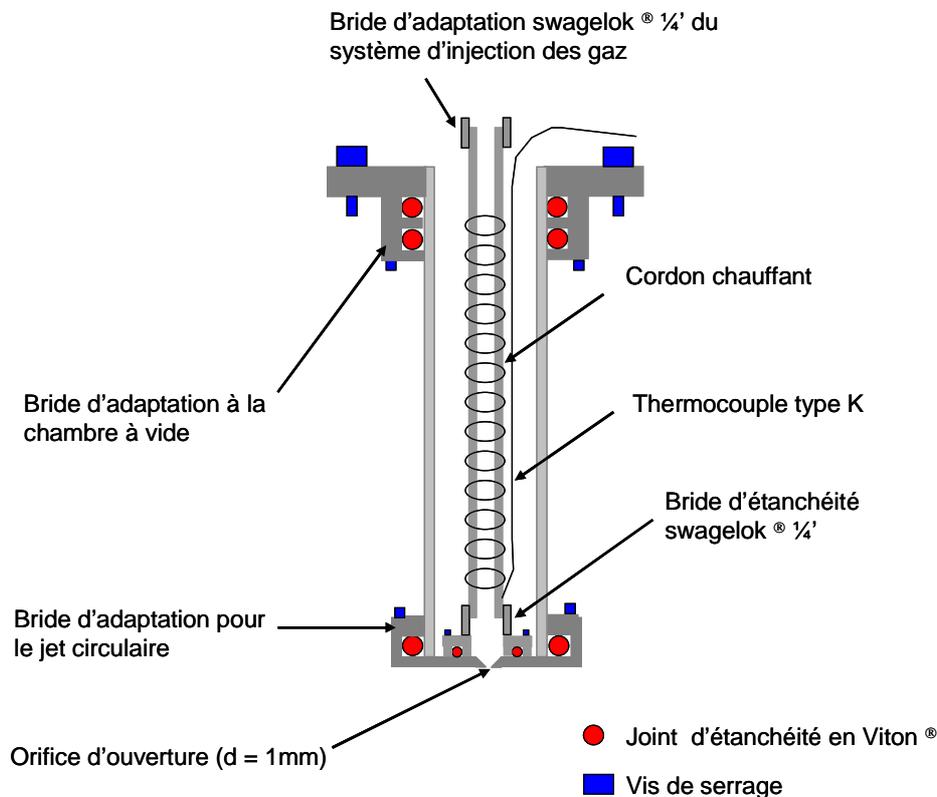


Figure IV.4 : Vue schématique de la buse d'injection

Dans un premier temps, les gaz prélevés étaient envoyés directement dans le tube, celui-ci étant chauffé indirectement par conduction de chaleur entre 80 et 100°C. Nous nous sommes rendu compte du manque d'efficacité de ce type de régulation qui laissait apparaître des résidus à l'intérieur du tube. Afin de palier ce problème, une ligne régulée en température par cordons chauffants entre 140 et 160°C contrôlés par une série de thermocouples a été placée à l'intérieur de ce tube permettant ainsi d'obtenir une température de thermalisation plus importante ainsi qu'un contrôle de température plus efficace. Par la suite, nous avons également amélioré la mobilité de la position de la buse à l'intérieur de la chambre en couplant celle-ci à un module de translation XYZ permettant le réglage de la position de la buse par rapport à l'axe laser et à l'axe de collection de la fluorescence.

II.2 La chambre à vide

La partie inférieure de la chambre d'analyse est constituée d'une chambre à vide de forme cylindrique ayant un volume approchant les 10 litres. Une vue schématique de la chambre à vide est présentée en Figure IV.5. Celle-ci possède trois accès optiques : deux pour le passage du faisceau laser et un autre positionné à 90° par rapport à l'axe laser pour la collection du signal de fluorescence. Un miroir de renvoi sphérique concave en aluminium de 5 cm de diamètre est placé en face du système de collection de manière à renvoyer une partie du signal de fluorescence et augmenter la sensibilité du dispositif expérimental. Les parois internes de la chambre sont recouvertes de peinture spéciale (dédiée à des applications aérospatiales) afin d'éviter les réflexions parasites du faisceau laser pouvant perturber les signaux de fluorescence.

La chambre d'analyse est reliée à un groupe de pompage turbomoléculaire constitué d'une pompe primaire à piston Pfeiffer Vacuum Xtradry 150-2 (capacité 7m³/h) et d'une pompe turbo Varian TV550 (capacité 2000m³/h) qui permet de générer dans cette chambre un vide poussé de l'ordre de 5.10⁻⁷ Torr (6,67 10⁻⁵ Pa). Lorsque l'on extrait des composés de la flamme et que l'on envoie ces espèces dans la chambre d'analyse par le biais de la buse située en amont, la pression remonte à 4.10⁻³ Torr (0,53 Pa).

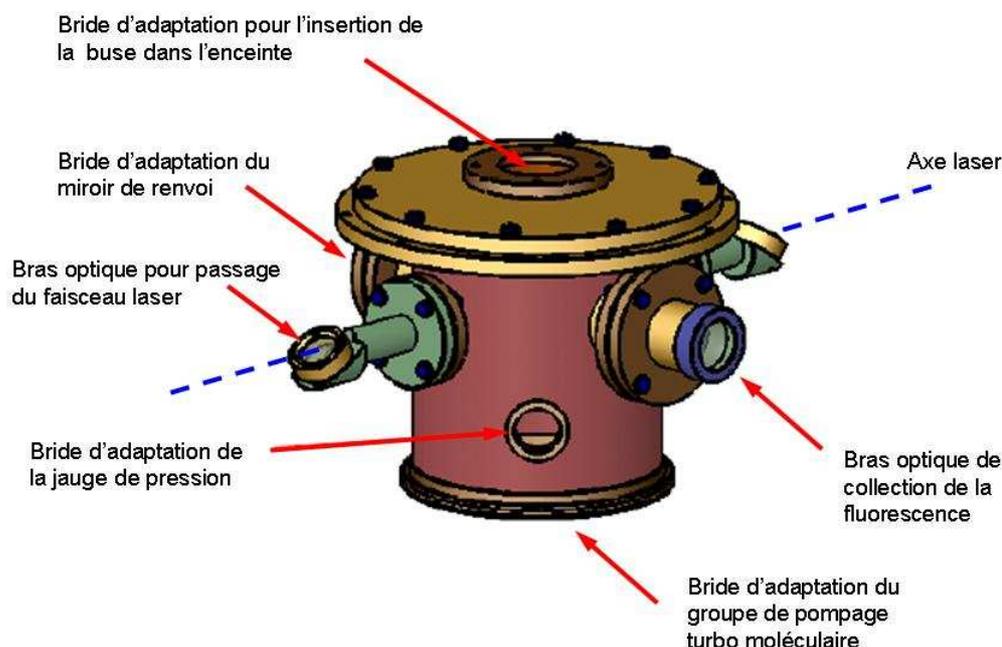


Figure IV.5 : Vue schématique de la chambre à vide

II.3 Les accès optiques

Les deux accès optiques pour le passage du faisceau laser sont constitués de deux bras cylindriques de 2 cm de diamètre possédant chacun un hublot en quartz incliné à l'angle de Brewster, ainsi que trois diaphragme de 5 mm de diamètre (cf. Figure IV.6). La combinaison de ces différents éléments permet d'optimiser la transmission du faisceau dans la cavité en limitant les phénomènes de réflexion et en diminuant la propagation de lumière parasite dans la chambre. L'accès optique de collection de la fluorescence est constitué de deux lentilles convexes L1 et L2, de focale 75 et 50 mm respectivement, permettant de focaliser la fluorescence au niveau de la fente d'entrée du spectromètre. Initialement, la configuration offre la possibilité de positionner un miroir de renvoi de la fluorescence à l'opposé du système de collection permettant de renvoyer une partie supplémentaire de la fluorescence vers le système de détection. Dans un premier temps, nous avons choisi une configuration des optiques de collection visant à maximiser la collecte des photons issus du jet. Pour ce faire, le miroir de renvoi et la première lentille de collection avaient été placés au plus près de l'axe du jet soit à 50 mm.

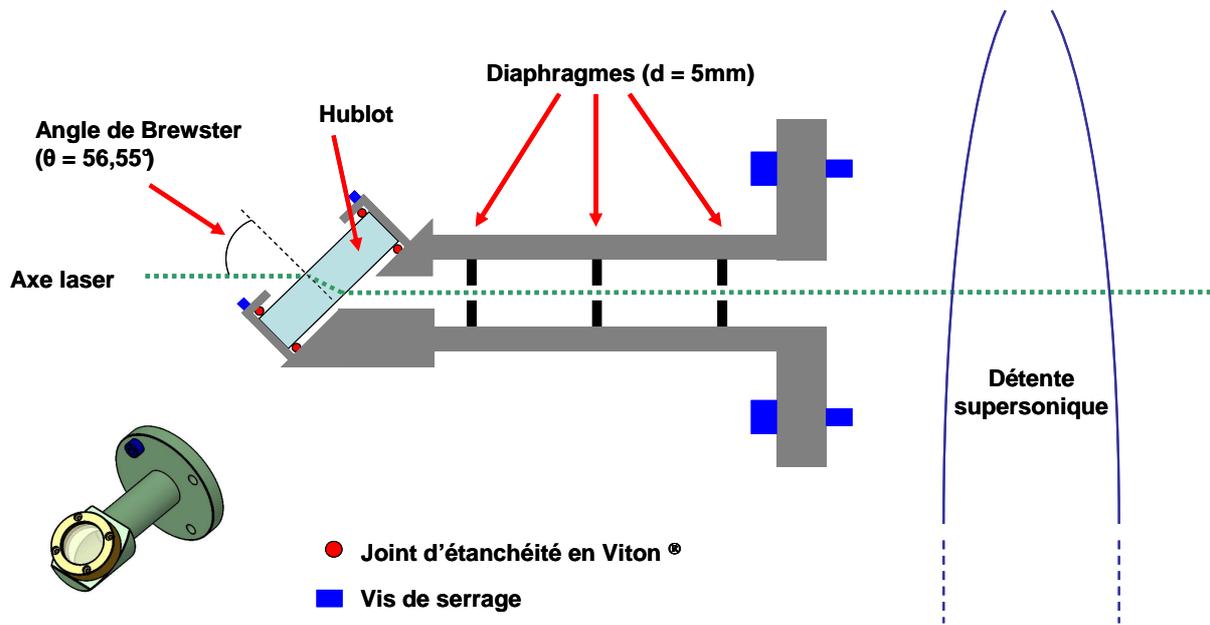


Figure IV.6 : Vue schématique des accès optique de passage du faisceau laser

Suite à une diminution progressive du signal de fluorescence mesuré pour des conditions expérimentales identiques, nous avons mis en évidence un phénomène de salissure de ce miroir sans doute lié à la condensation d'espèces aromatiques à sa surface ainsi que sur celle de la première lentille de collection. Pour limiter ce problème, nous avons donc opté pour une deuxième configuration. Le miroir de renvoi a été retiré, la première lentille L1 a été remplacée par une autre lentille de focale 100 mm et placée à cette distance par rapport à l'axe du jet. Cette deuxième configuration modifie sensiblement les paramètres expérimentaux de mesure du signal de fluorescence. Ce changement de système a pour conséquence de diminuer l'efficacité de collection des photons de fluorescence émis. Cependant cette perte de sensibilité s'effectue au profit d'une amélioration de la reproductibilité des mesures et d'un gain de temps important concernant l'entretien du système optique de collection. La Figure IV.7 illustre le changement de configuration de détection, la Figure IV.7.a correspondant au système de détection initial et la Figure IV.7.b à celui utilisé actuellement.

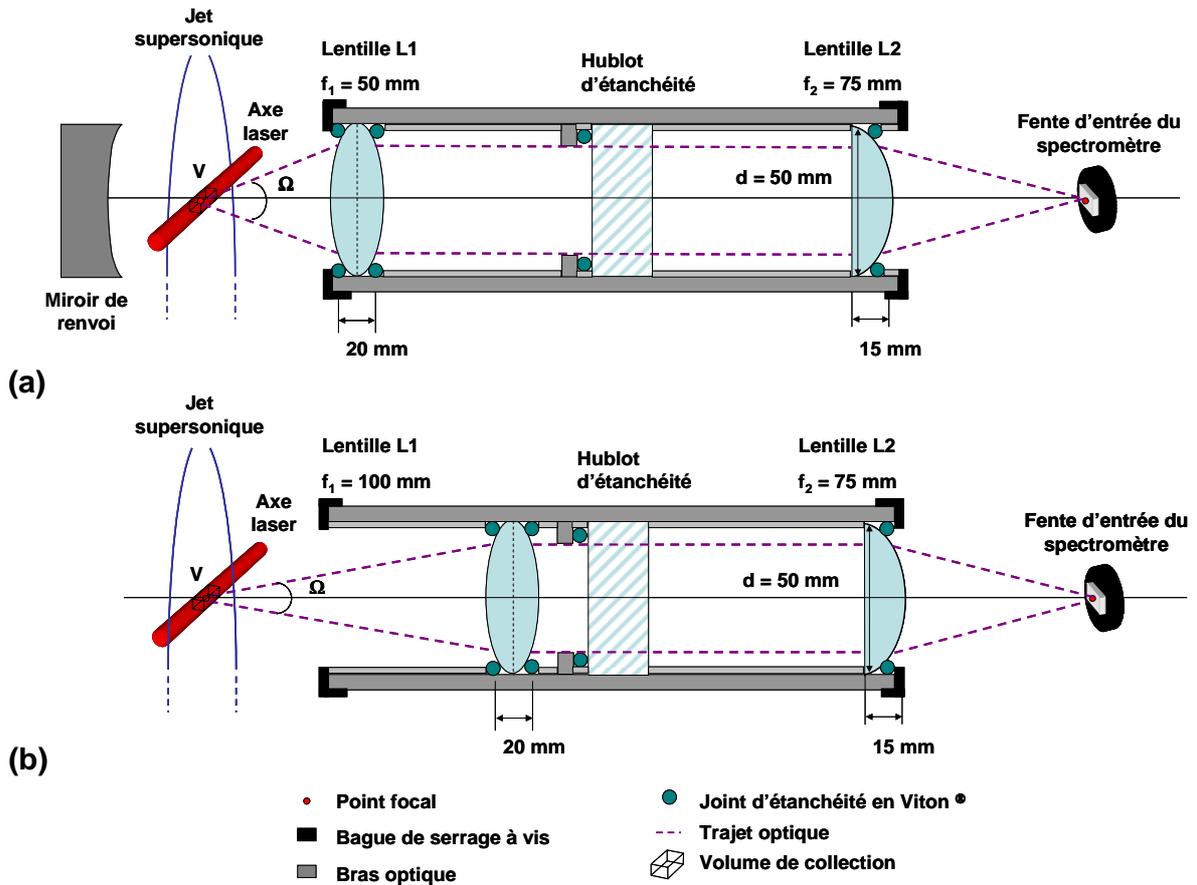


Figure IV.7 : Vue schématique des différents systèmes optiques de collection de la fluorescence.
 (a) : première configuration, (b) : deuxième configuration

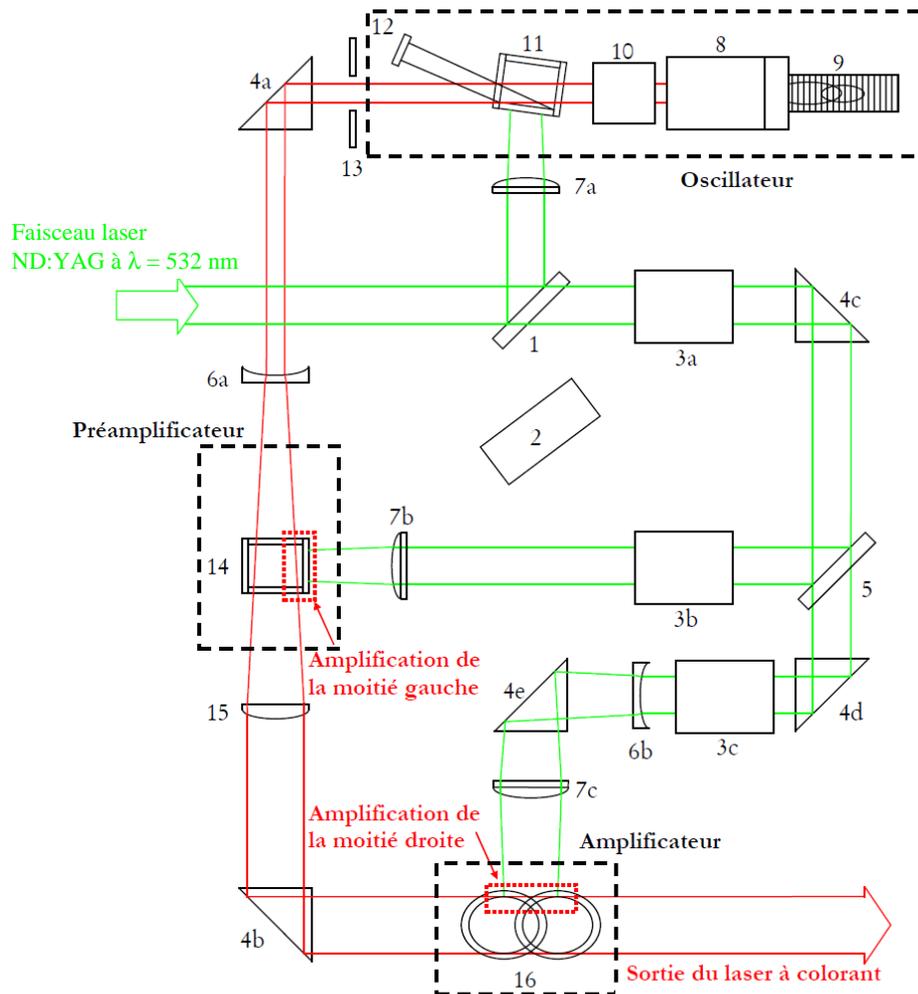
III Présentation du dispositif optique d'excitation laser

III.1 La source laser

Le laser que nous avons utilisé est un laser à colorant pompé par un laser YAG à impulsions (durée de l'impulsion : 7 ns; fréquence de tir : 10 Hz). Le laser YAG (Quantel YG 781 C10) émet un faisceau dans l'infrarouge à une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm (≈ 1 J / impulsion) et est équipé d'une option de doublage de fréquence permettant de générer la deuxième harmonique à 532 nm (≈ 580 mJ / impulsion). Le cristal de doublage est thermostaté à l'aide de résistances électriques afin de limiter les fluctuations d'énergie dues

aux variations éventuelles de la température. Un système mécanique d'accord de phase manuel permet d'optimiser sa position.

Le schéma du fonctionnement du laser à colorant est présenté sur la Figure IV.8. Le laser à colorant (Quantel TDL 50) est pompé par le faisceau à 532 nm issu du YAG. Le faisceau laser du YAG vient exciter un colorant laser qui fluoresce dans le domaine du visible. La cavité oscillatrice permet de rejeter la fluorescence parasite afin de limiter le phénomène de fluorescence stimulée amplifiée (Amplified Stimulated Emission (ASE)). La sélection de la longueur d'onde s'opère par simple rotation du réseau intracavité. Cette sélection peut s'effectuer manuellement ou automatiquement. Le mode automatique permet un balayage précis et continu en longueur d'onde afin d'acquérir les spectres d'excitation par LIF. Le faisceau laser est ensuite amplifié dans le préamplificateur et l'amplificateur d'énergie afin d'obtenir un faisceau laser de 6 mm de diamètre dans le visible. Le faisceau UV est obtenu au moyen d'un cristal doubleur de fréquence (cristal KDP) dont la position angulaire est optimisée afin de réaliser l'accord de phase (processus d'optique non linéaire). Cette position est ajustée au cours du balayage en longueur d'onde du laser par une électronique d'asservissement (autotracking). Cet asservissement repose sur la réponse d'une biphotodiode calibrée qui recueille l'énergie transmise par le cristal lors de son déplacement angulaire. Celui-ci corrige également les problèmes de dérive thermique. La largeur spectrale à mi hauteur (FWHM) du faisceau UV varie selon le type de colorant utilisé. Celle-ci est d'environ $0,15 \text{ cm}^{-1}$ dans la gamme de longueur d'onde de ce travail. La séparation des composantes UV et visible après doublage de fréquence est effectuée par un système de quatre prismes Pellin Brocca qui assure également une stabilité du pointé lors du balayage en longueur d'onde.



Légende :

- | | |
|--|-----------------------------------|
| (1) : lame séparatrice | (9) : Réseau |
| (2) : Cellule photoélectrique | (10) : Train de prismes |
| (3) : Bloqueur de faisceau | (11) : Cuve de l'oscillateur |
| (4) : Prisme à réflexion totale 90° | (12) : Miroir de sortie de cavité |
| (5) : lame séparatrice | (13) : Diaphragme |
| (6) : Lentille divergente | (14) : Cuve du préamplificateur |
| (7) : Lentille convergente | (15) : Lentille convergente |
| (8) : Miroir tournant | (16) : Cuve de l'amplificateur |

Figure IV.8 : Schéma de fonctionnement du laser à colorant pompé par le faisceau à 532 nm du laser YAG

III.2 Le dispositif optique

Le dispositif optique utilisé pour amener le faisceau laser dans la chambre à vide a fait l'objet de différentes configurations selon l'espèce étudiée.

III.2.1 Configuration pour la mesure du benzène

Pour générer la longueur d'onde d'excitation du benzène autour de 253 nm, une cellule de 86 cm contenant de l'hydrogène à la pression de 10 bars (1 MPa) a été placée en sortie du laser à colorant. L'effet Raman stimulé qui se produit lors de la focalisation du laser dans cette cellule permet de générer de nouvelles longueurs d'onde constituées de raies Stokes ($n < 0$) et Anti-Stokes ($n > 0$) éloignées de la raie Rayleigh selon la relation :

$$\omega = \omega_{\text{Rayleigh}} \pm n \times 4155 \text{ cm}^{-1} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2) \quad \text{équation IV-1}$$

Un système de deux lentilles convergentes de focale 500 mm, représenté sur la Figure IV.9, est placé de part et d'autre de la cellule pour à la fois focaliser le faisceau au centre de la cellule et ensuite obtenir un faisceau collimaté en sortie. La longueur d'onde désirée est obtenue en sélectionnant la fréquence du laser à colorant autour de 282 nm, ce faisceau passe ensuite dans la cellule pour générer des raies Stokes et Anti-Stokes. La première raie Anti-Stokes est sélectionnée en filtrant les autres radiations au moyen d'un filtre chevron centré à 250 nm. Ce système permet donc de générer un faisceau laser accordable autour de 253 nm servant à l'excitation du benzène. Le faisceau de 6 mm de diamètre passe ensuite par un système de 2 prismes et d'un diaphragme de 1 mm de diamètre sans focalisation puis est envoyé au centre de la chambre à vide. L'énergie laser utilisée pour la détection du benzène a été choisie de manière à se situer dans le régime de fluorescence linéaire en énergie, celle-ci est inférieure à 1 mJ/pulse.

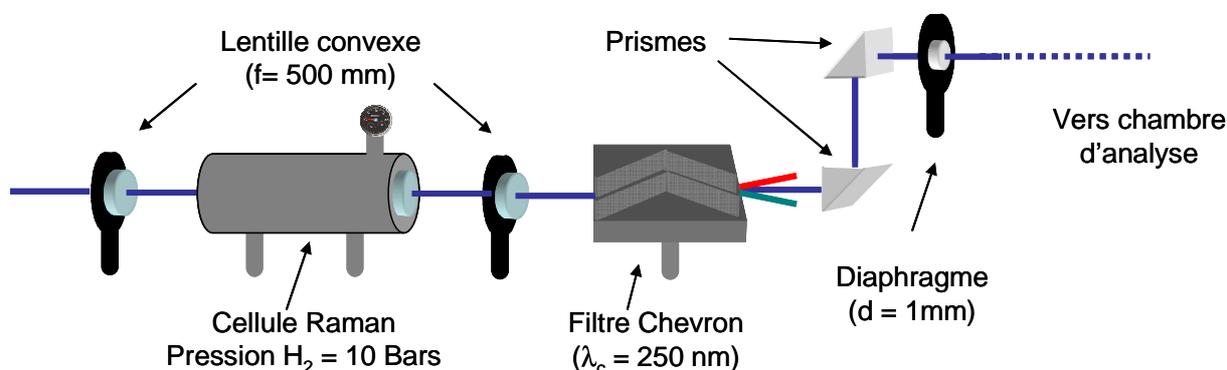


Figure IV.9 : Vue schématique de la configuration du dispositif optique d'excitation du benzène

Nous avons préféré opter pour cette configuration car l'utilisation de colorant laser coumarine après excitation par un laser YAG à 355 nm présente les inconvénients d'avoir une durée de vie d'utilisation très courte (de l'ordre d'une semaine) et d'engendrer d'importantes fluctuations d'énergie entre chaque tir laser.

III.2.2 Configuration pour la mesure du naphthalène

Dans le cas de l'étude du naphthalène, la source laser génère un faisceau laser autour de 308 nm. Le système optique présenté sur la Figure IV.10, est constitué simplement d'un système de deux prismes et d'un iris de 3,5 mm de diamètre de telle manière que l'on ait un faisceau collimaté au centre de la chambre d'analyse. L'énergie laser utilisé pour les mesures étant de l'ordre de 4 mJ/pulse. Ceci a été déterminé comme étant une énergie pour laquelle on se situe dans le domaine de fluorescence linéaire en énergie.

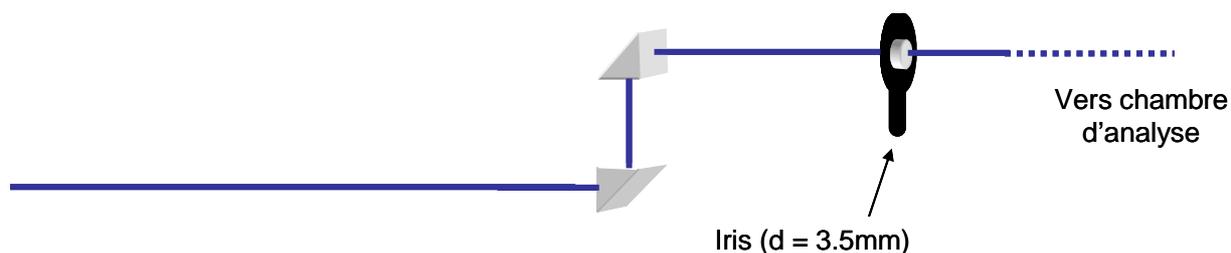


Figure IV.10 : Vue schématique de la configuration du dispositif optique d'excitation du naphthalène

III.2.3 Configuration pour la mesure du pyrène

Dans le cadre de l'étude du pyrène, la configuration est sensiblement différente de celle des deux autres espèces aromatiques étudiées (cf. Figure IV.11). La source laser génère dans ce cas-ci un faisceau autour de 321 nm. Afin de travailler en régime de fluorescence linéaire en énergie, un atténuateur d'énergie a été positionné en sortie de laser de manière à réduire l'énergie du faisceau laser. Le faisceau passe ensuite par un système composé de deux lentilles convergentes de focale 300 mm et de deux diaphragmes de 2 mm de diamètre dans le but d'obtenir une meilleure qualité de faisceau. Cette configuration génère donc un faisceau

laser de 2 mm de diamètre non focalisé au centre de la chambre d'analyse. Dans le cadre de notre étude, l'énergie laser du faisceau laser est de l'ordre de $30\mu\text{J}/\text{pulse}$, choisie de manière à se placer dans le régime de fluorescence linéaire en énergie.

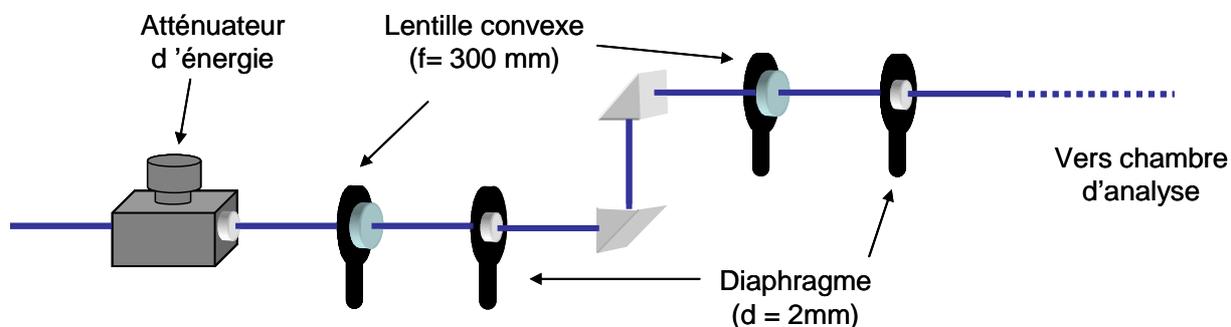


Figure IV.11 : Vue schématique de la configuration du dispositif optique d'excitation du pyrène

IV Présentation du dispositif optique de détection de la fluorescence

La fluorescence issue de l'excitation laser est collectée à 90° de l'axe laser et focalisée sur le système de détection par le biais d'un système de deux lentilles convergentes afin de récupérer le maximum de signal. Le système de détection de la fluorescence est constitué d'un spectromètre auquel sont associés deux détecteurs, un photomultiplicateur et une caméra ICCD.

IV.1 Le spectromètre

Le spectromètre ACTON SpectraPro 2500i utilisée pour les mesures est un monochromateur de type Czerny Turner d'une distance focale de 500 mm. C'est un spectromètre imageur équipé de trois réseaux fixés sur une tourelle et interchangeable par simple rotation de la tourelle. Les trois réseaux utilisés sont un réseau 300 tt/mm blazé à 500 nm, un réseau 1200 tt/mm blazé à 300 nm et un réseau 1200 tt/mm blazé à 500nm. Il est équipé de deux fentes rectilignes et réglables de $10\mu\text{m}$ à 3 mm en hauteur et ayant chacun une largeur de 14 mm. La dispersion linéaire des réseaux est respectivement de 1,4 nm/mm pour les réseaux à 1200 tt/mm et de 6,4 nm/mm pour le réseau à 300 tt/mm. Le

monochromateur est équipé de deux accès en sortie : un premier pour l'acquisition par la caméra ICCD et un deuxième muni d'une fente pour l'acquisition par un photomultiplicateur. Le passage de l'un à l'autre détecteur se fait par déplacement d'un miroir de renvoi.

IV.2 Le photomultiplicateur

Un photomultiplicateur Photonis XP 2020Q a été utilisé pour collecter les signaux temporels de fluorescence. Celui-ci est alimenté par un générateur haute tension variable (0 – 3000V) permettant une amplification de signal variable. Le temps de montée de ce type de photomultiplicateur est de 1,6 ns et sa gamme de mesure est comprise entre 150 et 650 nm avec une sensibilité maximale autour de 420 nm. La gamme spectrale de détection du photomultiplicateur ainsi que son principe de fonctionnement sont représentés sur la Figure IV.12.

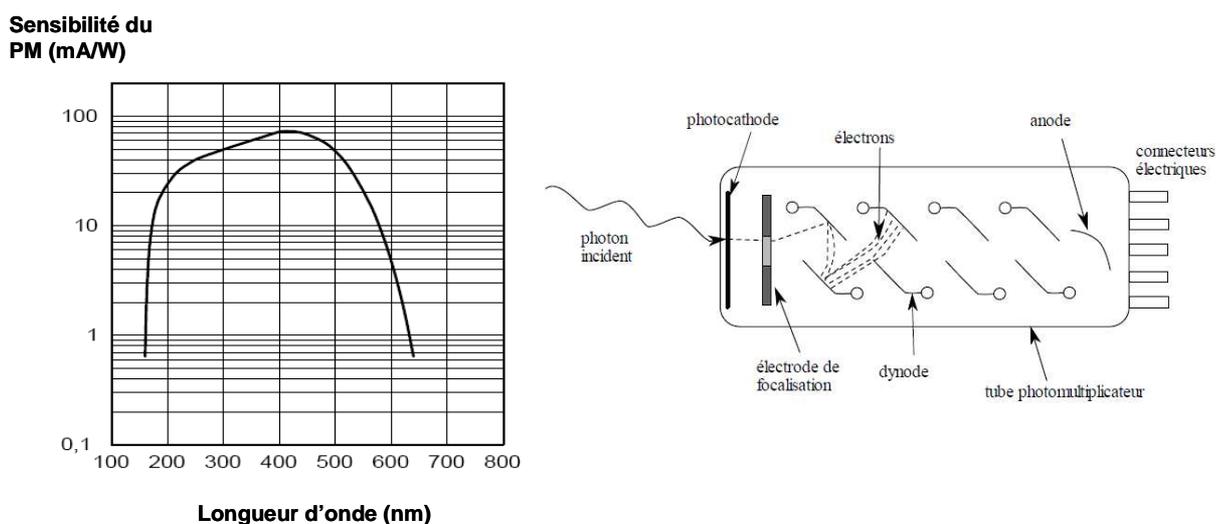


Figure IV.12 : Réponse spectrale du photomultiplicateur (A gauche) et son principe de fonctionnement (A droite)

L'acquisition temporelle de la réponse électrique du photomultiplicateur s'effectue à l'aide d'un oscilloscope numérique (LeCroy WaveRunner 6050 AM : 500MHz, fréquence d'échantillonnage 5 Giga Échantillons/s) et permet le suivi de l'évolution du signal de fluorescence des composés excités en fonction du temps. Le déclenchement de l'acquisition

du signal est effectué grâce à une photodiode (Hamamatsu SR 220) sur laquelle une fraction de l'impulsion laser est envoyée.

IV.3 La caméra ICCD

La caméra utilisée au cours de ce travail est une caméra CCD (Couple Charge Device) intensifiée et pulsée de marque Princeton Instrument PI MAX II équipé d'un intensificateur de type SB Gen II ayant une efficacité quantique optimale sur une gamme spectrale 200- 700 nm (cf. Figure IV.13). Nous avons opté pour ce type d'intensificateur car celui-ci est le plus sensible entre 200 et 500 nm, gamme spectrale correspondant à l'émission de fluorescence des espèces aromatiques étudiées. Cette caméra CCD se compose de deux parties principales : l'intensificateur et le capteur CCD.

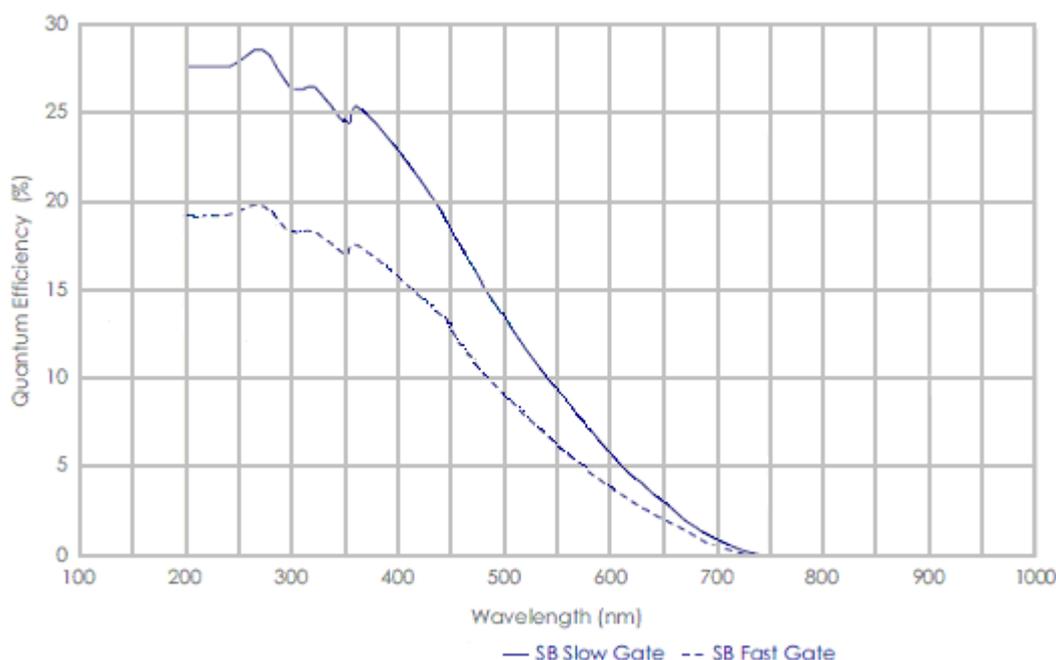


Figure IV.13 : Réponse spectrale de la caméra ICCD équipé d'un intensificateur SB Gen II

IV.3.1 L'intensificateur

L'intensificateur de la caméra, représenté de façon schématique sur la Figure IV.14, est constitué d'une photocathode, d'une plaque de microcanaux (MicroChannel Plate ou

MCP) et d'un écran phosphorescent. Le fonctionnement de ce composant est le suivant : Une fraction des photons incidents entrant en contact avec la photocathode est convertie en électrons, ceux-ci sont ensuite multipliés par la plaque de microcanaux et viennent en contact avec un écran phosphorescent où ces électrons sont reconvertis en photons. Ces photons sont ensuite transférés vers le plan focal du capteur CCD par le biais de fibres optiques. Le gain de l'intensificateur est variable selon la tension appliquée sur le MCP et peut varier de 1 à 100 électrons/photons. L'utilisation de l'intensificateur permet également d'obtenir ou d'exposer la caméra à la lumière dans des temps très brefs (quelques nanosecondes) et permet donc de pouvoir utiliser celle-ci en mode pulsé.

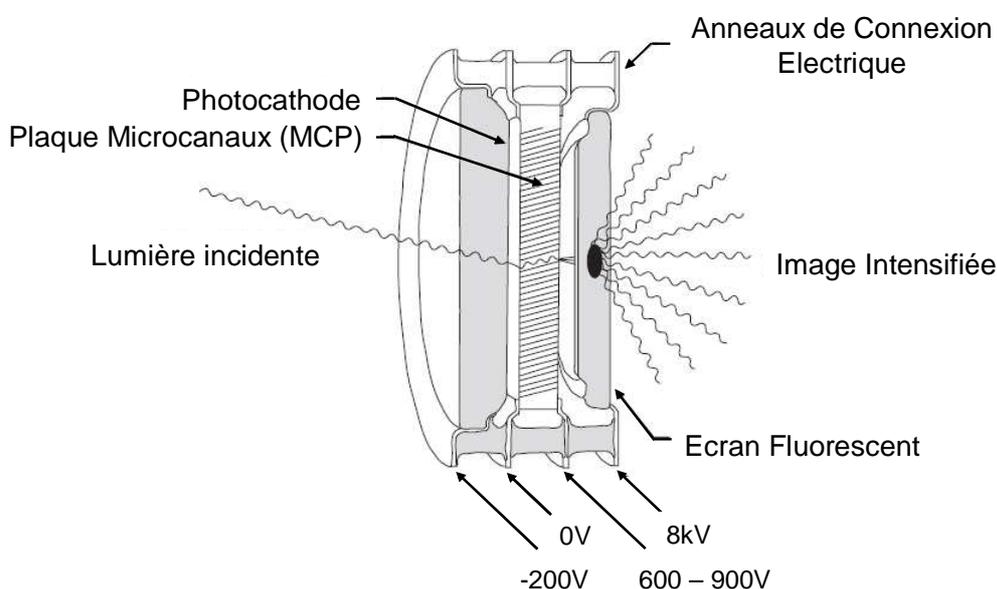


Figure IV.14 : Schéma de fonctionnement d'un intensificateur

IV.3.2 Le capteur CCD

Le capteur CCD est constitué d'un ensemble de récepteurs photoélectriques en silicium (pixels) placés côte à côte pour former une matrice bidimensionnelle. Chaque pixel est composé de deux parties : une cellule photosensible et un dispositif à transfert de charge. Lors d'une exposition, la cellule photosensible collecte la lumière incidente et génère un nombre d'électrons proportionnel à la quantité de photons reçus par effet photoélectrique. Les électrons sont transférés et stockés dans un condensateur associé à chaque photosite. Ainsi, la nuance de lumière correspond à une variation de la charge de chaque condensateur. A la fin

de l'exposition, les charges sont transférées de photosite en photosite vers le dispositif à transfert de charge par application d'impulsions électriques de commande. Les charges sont ensuite transformées en tension proportionnelle au nombre d'électrons et le signal sortant de la matrice CCD est filtré, amplifié et numérisé. L'utilisation de ce type de capteur permet donc de transformer une image optique en image électrique afin obtenir une image numérique.

Le détecteur CCD équipant cette caméra est constituée d'une matrice CCD 512×512 pixels carré de $19 \mu\text{m}$ de côté représentant une dimension globale de $94,6 \text{ mm}^2$. Compte tenu du fait que la résolution spectrale est fixée par le réseau utilisé, celle-ci est d'environ 156 pm / pixel pour le réseau 300 traits/mm et $36,4 \text{ pm}$ / pixel pour les deux réseaux à 1200 traits/mm. La caméra ICCD est refroidie en permanence à une température comprise entre -15 et $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ par effet thermoélectrique Peltier de manière à limiter les signaux parasites et le signal d'obscurité (provenant de la création de charge par agitation thermique en absence de source lumineuse).

IV.4 Chronogramme de la caméra

L'acquisition des signaux de fluorescence se faisant dans des temps très brefs (quelques centaines de nanosecondes), il est nécessaire de synchroniser l'ouverture de la caméra ICCD sur le pulse laser. Pour cela, un signal électrique (Q-Switch out) de la source laser est envoyé au pulseur interne de la caméra à chaque impulsion laser afin de commander l'acquisition des signaux de fluorescence. La caméra est équipée d'un générateur de délai programmable (PTG) qui permet entre autre de sélectionner le délai d'ouverture de la caméra par rapport au pulse laser et de régler le temps d'ouverture de la porte caméra. L'utilisation du PTG permet donc de pouvoir effectuer une sélection temporelle des signaux que l'on collecte avec la caméra.

Selon les espèces étudiées, le délai et le temps d'ouverture de la caméra a été sélectionné de telle manière à optimiser l'intensité du signal de fluorescence des espèces tout en s'affranchissant des signaux parasites liés au passage du faisceau laser dans la chambre d'analyse. La Figure IV.15 illustre un exemple de processus de synchronisation de la caméra.

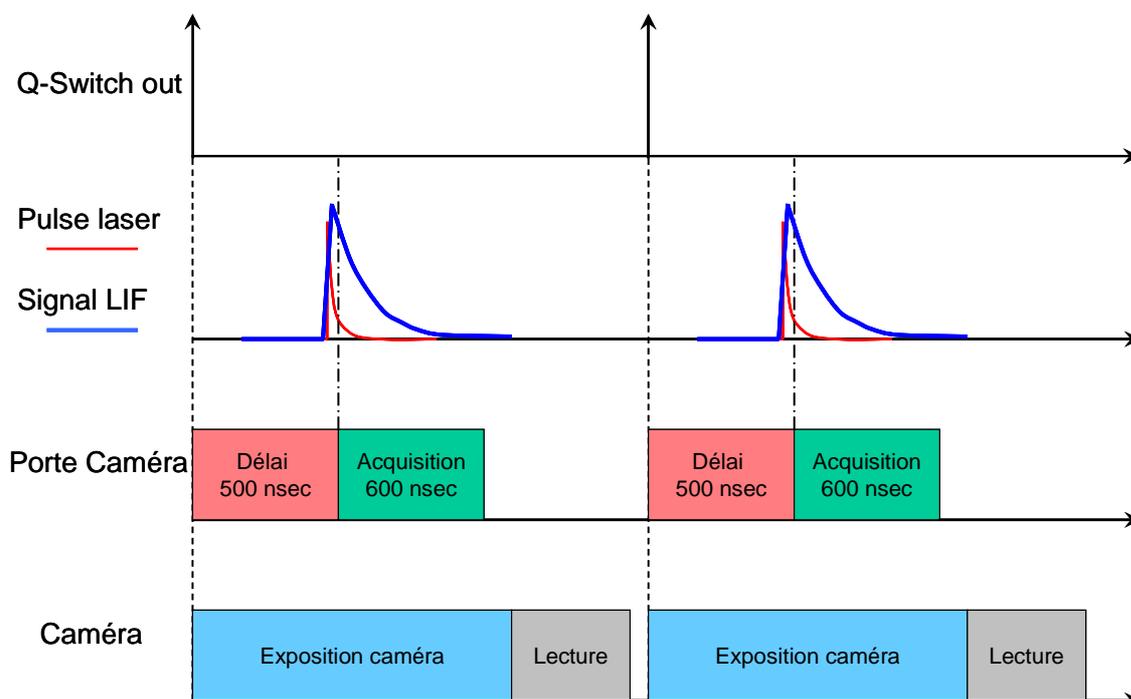


Figure IV.15 : Chronogramme de la caméra dans le cadre des expériences sur le naphthalène

IV.5 Acquisition des signaux de fluorescence

La caméra CCD intensifiée a été installée dans le plan focal image du spectromètre. Elle permet d'obtenir des images bidimensionnelles ou 1D spectrale lorsque celle-ci est associée à un spectromètre. Dans ce cas, la dimension horizontale de lecture (axe y) correspond à l'axe des longueurs d'onde et la dimension verticale de lecture correspond (axe x) à l'axe laser. On peut également sélectionner un mode spectroscopique qui permet de mesurer l'intensité de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde par intégration des intensités de chaque pixel de l'axe laser pour chaque longueur d'onde. L'image enregistrée représente la somme des intensités émises dans l'axe de collection de la fluorescence (axe z). Grâce à cette configuration, il est possible d'obtenir les spectres d'émission de fluorescence des espèces sondées. Les spectres d'excitation de fluorescence sont obtenus par intégration de l'aire sous le signal de décroissance temporelle du signal de fluorescence par le biais d'une routine Labview.

Le logiciel Winspec permet de contrôler à la fois le spectromètre et la caméra ICCD. Il nous permet donc de choisir de nombreux paramètres expérimentaux au niveau du spectromètre : choix du réseau et de la gamme spectrale de collection du signal de fluorescence. Le contrôle de la caméra permet quant à lui de choisir le mode, le délai et le temps d'acquisition, la soustraction du fond continu ou le nombre d'accumulations.

IV.6 Paramètres d'excitation et de collection de la fluorescence des espèces étudiées

Le dispositif expérimental ayant fait l'objet de diverses adaptations en fonction de l'espèce sondée, nous représentons dans le Tableau IV.2 un récapitulatif des principales conditions d'excitation et de détection utilisées dans le cadre de cette étude.

| Espèce sondée | Benzène (C ₆ H ₆) | Naphtalène (C ₁₀ H ₈) | Pyrène (C ₁₆ H ₁₀) |
|---|---|---|--|
| Transition excitées | S ₁ ← S ₀ 6 ₀ ¹ 1 ₀ ¹ | S ₁ ← S ₀ 8 ₀ ¹ | S ₂ ← S ₀ |
| Longueur d'onde d'excitation | λ _{exc} ≅ 253 nm | λ _{exc} ≅ 308,2 nm | λ _{exc} ≅ 320,8 nm |
| Configuration du laser pour l'excitation de l'espèce | | | |
| Type de colorant | Rhodamine 590 | Mélange Rhodamine 640 et DCM | DCM |
| Gamme spectrale d'émission du colorant (I _{laser} > 50% I _{max}) | 555 < λ _{laser} < 570 nm | 605 < λ _{laser} < 650 nm | 615 < λ _{laser} < 650 nm |
| Configuration annexe | Cellule Raman | | |
| Configuration de la collection de la fluorescence | | | |
| Gamme spectrale d'émission de fluorescence | 250 < λ _{em} < 320 nm (max ≅ 261 nm) | 310 < λ _{em} < 360 nm (max ≅ 320 nm) | 350 < λ _{em} < 450 nm (max ≅ 385 nm) |
| Type de réseau utilisé | 300 tts/mm BLZ 500 nm | 300 tts/mm BLZ 500 nm | 300 tts/mm BLZ 500 nm |
| Gamme spectrale de collection de la fluorescence | 250 < λ _{coll} < 320 nm | 310 < λ _{coll} < 330 nm | 380 < λ _{coll} < 400 nm |

Tableau IV.2 : Configurations mise en œuvre pour l'excitation et la collection de la fluorescence du benzène, du naphtalène et du pyrène

V Quantification des signaux de fluorescence

La Fluorescence Induite par Laser ne permet pas d'accéder directement à la concentration des espèces. En effet le flux de photon de fluorescence (cf. chapitre III) dépend de nombreux facteurs expérimentaux tels que le gain optique du système, le volume de collection, la densité d'énergie laser utilisée, la température ou encore l'angle solide de collection de la fluorescence qui sont des paramètres difficilement quantifiables. Pour rendre cette technique quantitative, il est donc nécessaire de calibrer les signaux de fluorescence en travaillant avec des concentrations d'espèces connues.

La quantification des signaux de fluorescence a donc été réalisée en utilisant des méthodes de calibrage afin de relier l'intensité du signal de fluorescence à la concentration des espèces. Dans ce travail, deux méthodes de calibrage ont été utilisées pour quantifier les espèces : la méthode des ballons étalon dans le cadre de l'étude du benzène et du naphthalène et la méthode des ajouts dosés dans le cadre de l'étude du pyrène.

V.1 Quantification par utilisation de mélange étalon

V.1.1 Principe de la méthode

L'utilisation de la méthode des mélanges étalon a été utilisée pour l'étude du benzène et du naphthalène puisque leurs pressions de vapeur sont assez élevées pour la conception des ballons étalon. Elle consiste à concevoir dans un réservoir des mélanges gazeux contenant une concentration connue de ces espèces diluée dans de l'azote. Ce réservoir est relié par le biais d'une ligne de transfert à la chambre à vide et celui-ci est couplé à une ligne d'azote permettant une dilution du mélange afin de pouvoir générer des mélanges gazeux de différentes concentrations en benzène ou naphthalène dans la chambre d'analyse. Les courbes de calibrage sont réalisées immédiatement après la mesure d'un profil de concentration d'espèce. Ainsi, le ou les profils et l'étalonnage sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales à savoir même énergie laser, même longueur d'onde d'excitation et même configuration du système de détection. Le principe de remplissage des ballons d'étalonnage utilise la notion de pression de vapeur saturante. La pression de vapeur saturante appelée

également tension de vapeur est définie comme la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide. Celle-ci ne dépend uniquement que de la température du système.

V.1.2 Conception des mélanges étalons

Dans le cadre de l'étude du benzène [Mercier2008], les échantillons utilisés pour la conception des ballons proviennent d'une solution de benzène commerciale de chez Sigma Aldrich présentant une pureté supérieure à 99.9% caractérisée par une tension de vapeur $P_{\text{sat}} \cong 78 \text{ Torr}$ (10,4 kPa) à 20°C [Williamham1945]. Vu que la tension de vapeur est relativement élevée, le remplissage du ballon s'opère par simple équilibre de pression entre un ballon préalablement vidé avec un réservoir contenant du benzène sous forme liquide. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, correspondant à la pression de vapeur saturante du benzène, on complète le ballon avec de l'azote jusqu'à obtenir une pression totale de 1000 Torr. La fraction molaire en benzène du mélange gazeux est donc donnée par le rapport entre la pression de vapeur saturante P_{sat} et la pression totale P_{totale} .

Dans le cadre de l'étude du naphthalène [Wartel2010], les échantillons utilisés proviennent de chez Sigma Aldrich et se présentent sous forme de cristaux blancs, la pureté des échantillons étant de 99%. Le naphthalène est caractérisé par une pression de vapeur $P_{\text{sat}} \cong 5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ (6,7 Pa) à 20°C [Ruzicka2005], pression sensiblement plus faible que celle du benzène et rendant plus problématique la conception du ballon d'étalonnage. Au regard de la faible tension de vapeur du naphthalène et de sa tendance à s'hydrater rapidement au contact de l'air, il a été nécessaire de bien purifier nos échantillons solides afin de s'assurer que la phase gaz envoyée dans le ballon est du naphthalène exempt de toutes impuretés.

Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode classique de purification du composé pur qui consiste en trois phases :

- L'ensemble du système est en premier lieu complètement vidé par utilisation d'une pompe turbo moléculaire relié au système de manière à obtenir un vide suffisant. Dans ces conditions, il a été possible d'obtenir un vide limite $P_{\infty} \cong 10^{-4} \text{ Torr}$ ($7,5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$), soit deux ordres de grandeur plus faible que la tension de vapeur du naphthalène.

- Une certaine quantité de naphthalène sous forme solide est déposée dans une fiole puis plongée dans un bain d'azote liquide (à -196°C). On procède ensuite au pompage intense du système refroidi jusqu'à ce que la pression dans le système atteigne un équilibre.
- On enlève ensuite le bain d'azote liquide et on laisse le naphthalène contenu dans la fiole revenir à température ambiante tout en continuant le pompage permettant ainsi d'éliminer les impuretés présentes dans la phase gazeuse.

Pour une purification efficace, cette procédure est répétée 3 fois. Un schéma du dispositif utilisé pour la conception du ballon d'étalonnage du naphthalène est représenté sur la Figure IV.16.

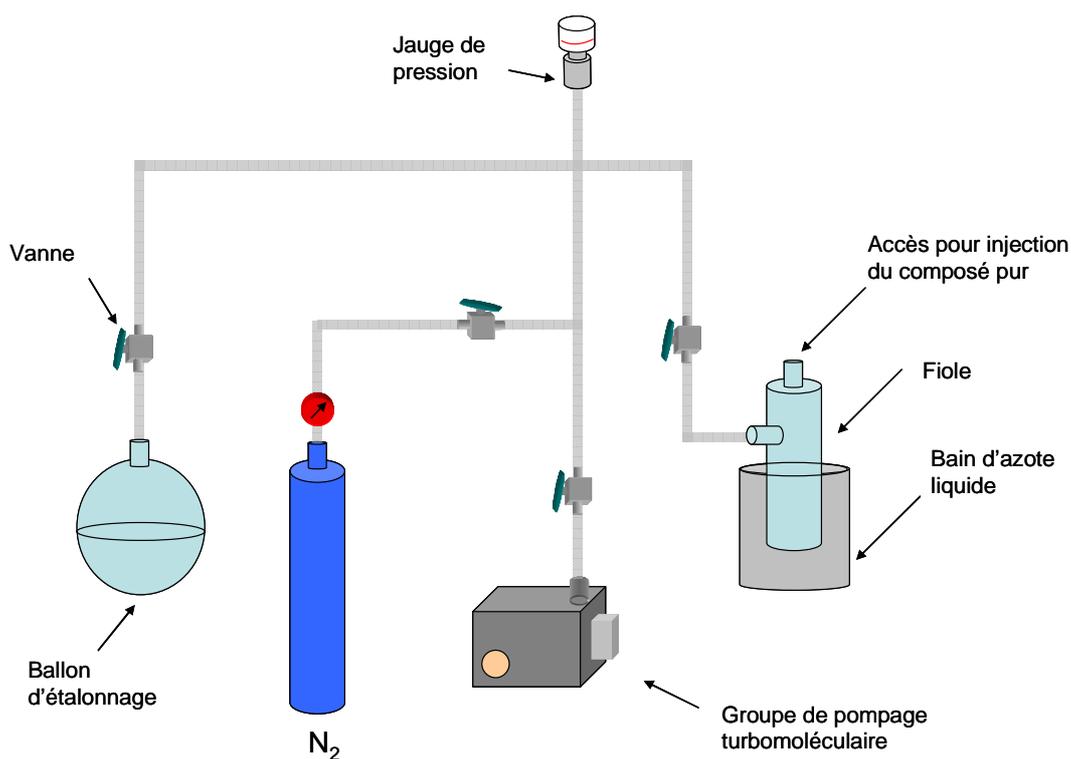


Figure IV.16 : Dispositif expérimental utilisé pour la conception d'un ballon d'étalonnage dans le cadre de l'étude du naphthalène

Le piège contenant le naphthalène purifié est ensuite connecté au réservoir. L'équilibre de pression est atteint lorsque celle-ci devient constante au cours du temps, elle correspond à

la pression de vapeur saturante du naphthalène à la température de l'expérience. Un exemple de courbe relative à l'évolution dans le temps de la pression de vapeur saturante du naphthalène dans le ballon est présenté en Figure IV.17. Une fois cet équilibre de pression atteint, correspondant typiquement à une durée d'environ 30 minutes pour le naphthalène (cf. Figure IV.17), on remplit le réservoir avec de l'azote jusqu'à une pression $P_{\text{totale}} \cong 1000 \text{ Torr}$ ($1,33 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Comme pour le cas du ballon rempli de benzène, la fraction molaire en naphthalène dans le ballon correspond au rapport $P_{\text{sat}}/P_{\text{totale}}$. Ce type de dispositif de remplissage permet donc de générer des mélanges gazeux contenant du naphthalène dilué avec de l'azote dans des fractions molaires de l'ordre de 55 ppm. L'exactitude du protocole expérimental a été vérifiée par comparaison entre la pression de vapeur saturante du naphthalène de $(5,57 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ ($7,43 \pm 0,07 \text{ Pa}$) obtenue lors de nos expériences à 21°C avec celle obtenue par Ruzicka et al [Ruzicka2005] qui est égale à $5,50 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ ($7,33 \text{ Pa}$) à cette même température.

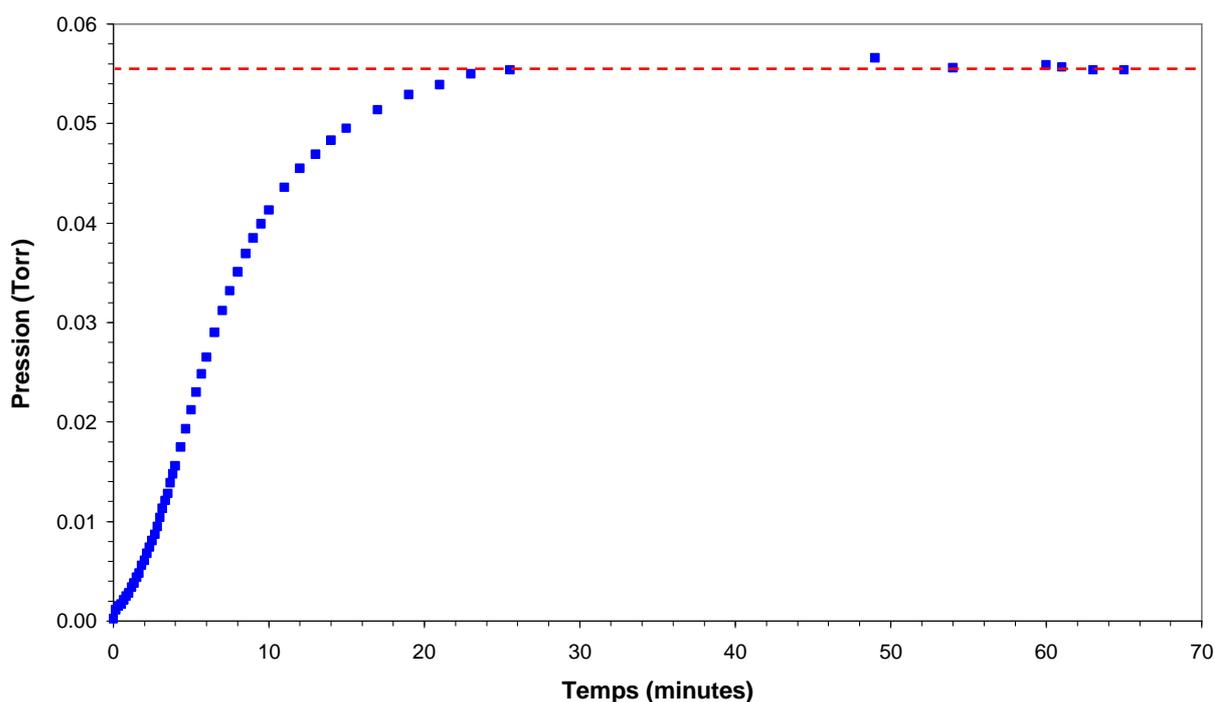


Figure IV.17 : Evolution temporelle de la pression de naphthalène au sein du ballon d'étalonnage

V.1.3 Etalonnage des signaux de fluorescence

Le ballon contenant le mélange de benzène (ou de naphthalène) et d'azote est relié par le biais d'une ligne de transfert à la chambre à vide. Cette ligne en Téflon est thermostatée aux alentours de 100°C pour éviter les phénomènes de condensation. Une ligne d'azote est également associée à cette ligne permettant de générer des concentrations variables de l'espèce mesurée. Le débit du mélange étalon ainsi que le débit d'azote de dilution sont contrôlés chacun par un régulateur de débit massique. Il est donc possible avec ce dispositif de créer des mélanges gazeux de différentes fractions molaires en benzène et naphthalène et ainsi de réaliser des droites de calibration reliant le signal de fluorescence à la concentration de l'espèce, un exemple de droite d'étalonnage est présenté sur la Figure IV.18. Rappelons enfin ici que les droites d'étalonnage sont toujours mesurées après avoir enregistré un profil de concentration de l'espèce dans la flamme, les conditions d'excitation et de collection de la fluorescence étant strictement identiques et permettant ainsi de minimiser l'incertitude des mesures.

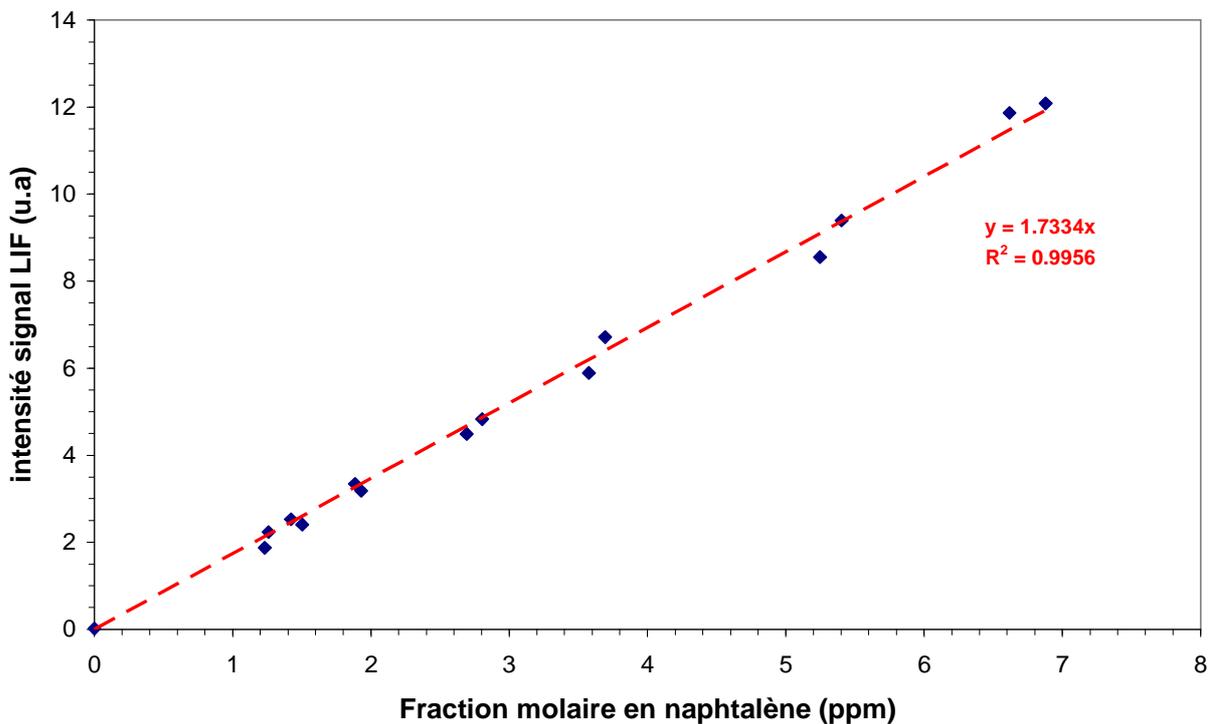


Figure IV.18 : Exemple de courbe d'étalonnage dans le cadre de l'étude du naphthalène

V.2 Quantification par utilisation de la méthode des ajouts dosés

V.2.1 Principe de la méthode

La méthode des ajouts dosés a été mise en œuvre dans le cadre de l'étude du pyrène car la pression de vapeur saturante du pyrène, estimée à $2.2 \cdot 10^{-6}$ Torr ($2.9 \cdot 10^{-4}$ Pa) à 20°C par Ruzicka et al [Ruzicka1998], est trop faible pour réaliser des ballons d'étalonnage. Cette méthode consiste à suivre l'évolution du signal de fluorescence de l'espèce dosée en ajoutant simultanément au prélèvement des espèces dans la flamme des quantités variables et connues de l'espèce. La droite d'étalonnage est alors réalisée dans les conditions de l'expérience et permet la détermination de la concentration de l'espèce issue du milieu d'étude. Dans le cadre du dosage d'espèces dans la flamme, cela revient à effectuer un prélèvement des espèces gazeuses à une hauteur donnée et à ajouter à ces espèces prélevées des quantités variables et connues de pyrène. On suit ainsi l'évolution du signal de fluorescence en fonction de la quantité d'espèce ajoutée. Le signal de fluorescence d'une espèce dans le régime de LIF linéaire en énergie a été défini dans le chapitre III selon cette expression :

$$\Phi_{\text{fluo}}(\lambda, t) = \frac{G(\lambda) \Omega V U_{\lambda} \lambda}{4\pi h} \phi(\lambda, T) \sigma(\lambda, T) N_{\text{total}} \exp(-(t/\tau_{\text{eff}})) \quad \text{équation IV-2}$$

Grâce au dispositif mis en place, nous avons pu mettre en évidence que pour une expérience donnée, l'ensemble des paramètres $G(\lambda) \Omega V/4\pi$, $U_{\lambda} \lambda/h$, $\phi(\lambda, T)$, $\sigma(\lambda, T)$ et τ_{eff} sont constants. Ainsi, le signal de fluorescence est directement proportionnel à la densité de molécules par unité de volume N_i de l'espèce i :

$$S_{\text{LIF}} = K \cdot N_i = K \cdot n_i \cdot N_a \quad \text{équation IV-3}$$

où K représente une constante liée aux conditions expérimentales de mesure de l'espèce, n_i représente le nombre de mole de l'espèce i et N_a le nombre d'Avogadro. Considérant le mélange de gaz prélevé comme un gaz parfait, nous pouvons établir l'expression :

$$S_{LIF} = K \frac{N_a P_i}{R T} \quad \text{équation IV-4}$$

où P_i est la pression partielle de l'espèce i , R la constante des gaz parfait et T la température au sein du jet. Les gaz étant supposés parfait, la pression partielle d'un gaz dans la mélange est équivalente au produit de la pression totale P_{totale} et de sa fraction molaire X_i peut être appliquée :

$$S_{LIF} = K X_i \frac{N_a P_{totale}}{R T} \quad \text{équation IV-5}$$

Lors de la mise en œuvre de la méthode des ajouts dosés pour la mesure du pyrène, le signal de fluorescence est donc fonction du nombre de molécules de pyrène issues de la flamme $n_{i,flamme}$ et de l'ajout $n_{i,ajout}$, selon l'équation suivante :

$$S_{LIF} = K (n_{i,flamme} + n_{i,ajout}) \quad \text{équation IV-6}$$

Soit :

$$S_{LIF} = K \left[X_{i,flamme} \frac{N_a P_{totale}}{R T} + X_{i,ajout} \frac{N_a P_{totale}}{R T} \right] \quad \text{équation IV-7}$$

où $X_{i,ajout}$ correspond à la fraction molaire connue de pyrène ajoutée. La pression et la température étant constantes durant l'ensemble des expérimentations, le signal de fluorescence est donc proportionnel à la somme des fractions molaires du pyrène provenant du prélèvement et de l'ajout:

$$S_{LIF} = K'(X_{i,flamme} + X_{i,ajout}) \quad \text{équation IV-8}$$

où K' est une constante représentative des conditions expérimentales de la mesure.

V.2.2 Détermination de la concentration de l'espèce prélevée dans la flamme

V.2.2.1 Calcul de la fraction molaire ajoutée au prélèvement

La méthode des ajouts dosés nécessite de connaître très précisément la fraction molaire de l'espèce ajoutée au prélèvement dans la flamme. Pour cela, nous avons utilisé une méthodologie reposant sur l'utilisation d'une cellule chauffée et réglée en température contenant du pyrène solide. Un débit de gaz porteur (de l'azote dans le cadre de cette étude) est envoyé dans la cellule pour le transport de la phase vapeur du pyrène vers le système d'analyse. Le débit de gaz porteur ($D_{\text{gazporteur}}$) est suffisamment lent de manière à ce que la pression de vapeur du pyrène emportée corresponde bien à sa pression de vapeur saturante à la température de chauffe de la cellule. Dans ces conditions, la fraction molaire de pyrène initiale $X_{i,\text{ajout},0}$ est définie par le rapport de sa pression partielle dans la cellule $P_{i,\text{ajout}}$ sur la pression totale maintenue dans le système :

$$X_{i,\text{ajout},0} = \frac{P_{i,\text{ajout}}}{P_{\text{totale}}} \quad \text{équation IV-9}$$

Afin de générer des flux de pyrène de fraction molaire variable, cette 1^{ère} ligne est directement connectée à une seconde dans laquelle on fait passer un flux d'azote ajustable (D_{dilution}) permettant la dilution du pyrène à différents taux. C'est donc le flux de gaz résultant de ce mélange qui est ensuite connecté à la ligne de prélèvement des gaz dans la flamme ($D_{\text{prélèvement}}$). Ce qui s'apparente à une 2^{ème} dilution. La fraction molaire du pyrène ajoutée au prélèvement s'écrit donc sous la forme :

$$X_{i,\text{ajout}} = X_{i,\text{ajout},0} \times \underbrace{\left[\frac{D_{\text{gazporteur}}}{D_{\text{gazporteur}} + D_{\text{dilution}}} \right]}_{1^{\text{ère}} \text{ dilution}} \times \underbrace{\left[\frac{D_{\text{gazporteur}} + D_{\text{dilution}}}{D_{\text{gazporteur}} + D_{\text{dilution}} + D_{\text{prélèvement}}} \right]}_{2^{\text{ème}} \text{ dilution}} \quad \text{équation IV-10}$$

Soit :

$$X_{i,\text{ajout}} = X_{i,\text{ajout},0} \times \frac{D_{\text{gazporteur}}}{D_{\text{gazporteur}} + D_{\text{dilution}} + D_{\text{prélèvement}}} = X_{i,\text{ajout},0} \times \frac{D_{\text{gazporteur}}}{D_{\text{total}}} \quad \text{équation IV-11}$$

V.2.2.2 Calcul de la fraction molaire de l'espèce dans la flamme

De la même manière que pour le calcul de la fraction molaire ajoutée, il faut également prendre en compte la dilution opérée sur la fraction molaire du pyrène dans la flamme $X_{i,flamme,0}$ liée au débit d'ajout de pyrène pur au prélèvement. Dans ce cas, la fraction molaire de l'espèce déterminée par la méthode des ajouts dosés $X_{i,flamme}$ s'écrit sous cette forme :

$$X_{i,flamme} = X_{i,flamme,0} \times \frac{D_{\text{prélèvement}}}{D_{\text{gazporteur}} + D_{\text{dilution}} + D_{\text{prélèvement}}} = X_{i,flamme,0} \times \frac{D_{\text{prélèvement}}}{D_{\text{total}}} \quad \text{équation IV-12}$$

On peut alors réécrire l'équation IV.8 reliant le signal de LIF à la fraction molaire du pyrène :

$$S_{\text{LIF}} = K' \left[X_{i,ajout,0} \times \frac{D_{\text{gazporteur}}}{D_{\text{total}}} \right] + K' \left[X_{i,flamme,0} \times \frac{D_{\text{prélèvement}}}{D_{\text{total}}} \right] \quad \text{équation IV-13}$$

Moyennant la connaissance des différents débits mis en jeu, l'évolution du signal en fonction de la fraction molaire de l'espèce ajoutée peut donc s'écrire :

$$S_{\text{LIF}} = K' \underbrace{X_{i,ajout}}_{\text{variable}} + K' \underbrace{X_{i,flamme}}_{\text{constante}} \quad \text{équation IV-14}$$

En traçant l'évolution du signal de fluorescence en fonction de la fraction molaire de l'espèce ajoutée, on obtient une droite dont la valeur absolue de l'intersection de la droite d'étalonnage avec l'axe des abscisses correspond à la valeur de la fraction molaire de l'espèce prélevée dans la flamme affectée du facteur de dilution correspondant à l'ajout de pyrène pur. Ceci est représenté schématiquement sur la Figure IV.19.

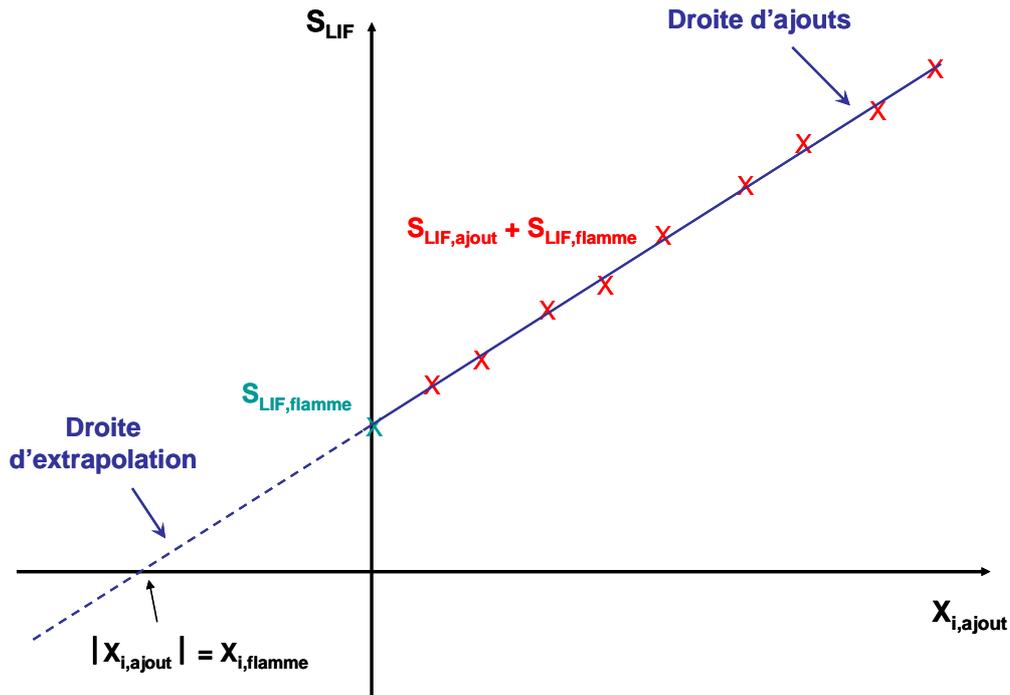


Figure IV.19 : Exemple de droite d'étalonnage de la méthode des ajouts dosés

D'un point de vue analytique, cela revient à considérer que pour un signal de fluorescence nul :

$$S_{LIF} = 0 = K' X_{i,ajout} + K' X_{i,flamme}$$

$$X_{i,flamme} = \left| X_{i,ajout} \right|_{y=0} = X_{i,flamme,0} \times \frac{D_{prélèvement}}{D_{total}} \quad \text{équation IV-15}$$

La fraction molaire de l'espèce dans la flamme est donc donnée par la relation :

$$X_{i,flamme,0} = \left| X_{i,ajout} \right|_{y=0} \times \frac{D_{total}}{D_{prélèvement}} \quad \text{équation IV-16}$$

Grâce à cette méthode, il est possible de déterminer de manière précise la fraction molaire de pyrène prélevée dans la flamme. Un avantage précieux de cette méthode est qu'elle permet de s'affranchir de la prise en compte de l'influence du milieu d'étude sur le signal de fluorescence puisque l'étalonnage des signaux LIF est effectuée dans les mêmes conditions

expérimentales (énergie laser, température, excitation et collection de la fluorescence, quenching éventuel, ...) que la mesure du profil de concentration dans la flamme. En revanche, la connaissance du débit de prélèvement des gaz dans la flamme, indispensable pour la quantification, s'est révélée quelque peu délicate lors des expériences (problème d'obstruction de la sonde par les suies) et constitue sans doute un des facteurs d'incertitude les plus importants quant à l'utilisation de cette méthode. Ce point particulier sera abordé de manière plus approfondie dans le chapitre VI.

V.2.3 Dispositif de génération de flux de pyrène pur

Le dispositif mis en place dans le cadre de l'étude du pyrène est représenté sur la Figure IV.20. Celui-ci se compose d'une cellule régulée en température (30 à 50°C) contenant du pyrène sous forme solide (Sigma Aldrich pureté 98%). Elle est équipée d'un filtre de 0,5 µm en sortie pour empêcher l'aspiration des particules par le système de pompage. La cellule est reliée à une ligne de transfert vers la chambre d'analyse. Le pyrène est amené dans cette chambre par passage d'un flux d'azote (gaz porteur) dans cette cellule. Le flux du gaz porteur est contrôlé par un RDM (Bronkhörst 20 sccm N₂). Une arrivée d'azote est également couplée à la ligne de transfert afin de générer différents débits de dilution, contrôlée par un RDM (Bronkhörst 100 sccm N₂). L'ensemble du réseau de gaz est thermostaté par le biais de cordons chauffants de telle manière que la température augmente progressivement entre 120 et 160°C entre la cellule et la chambre d'analyse, afin d'empêcher la condensation du pyrène dans la ligne de transfert.

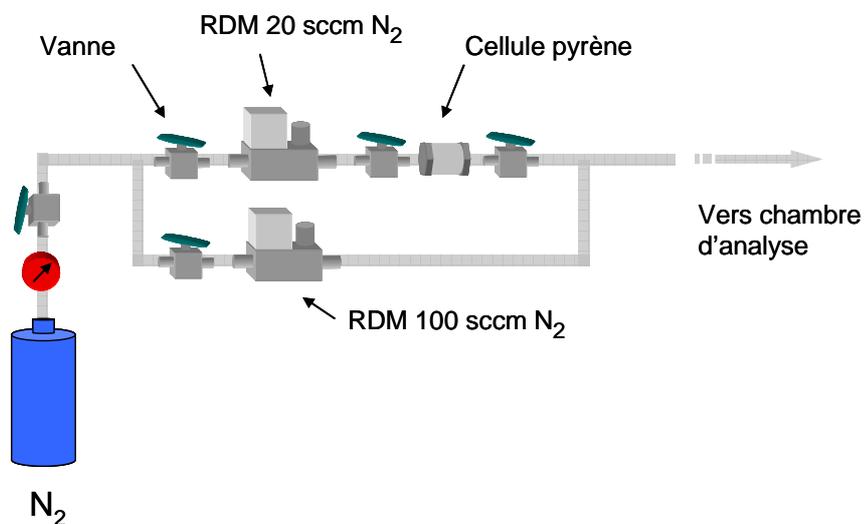


Figure IV.20 : Dispositif de quantification du pyrène par méthode des ajouts dosés

Pour générer un flux de pyrène dilué dans de l'azote avec une fraction molaire en pyrène connue, nous avons mis en œuvre la méthode de saturation de gaz, utilisé typiquement pour la mesure de pression de vapeur saturante de composé peu volatil [Wania1994]. Cette méthode implique la saturation d'un flux de gaz porteur par une phase gazeuse d'une molécule en équilibre thermodynamique avec sa phase solide. Il s'agit en l'occurrence dans notre étude de saturer un flux d'azote avec une phase vapeur de pyrène en équilibre avec sa phase solide contenue dans un réservoir thermostaté. La valeur de pression partielle du pyrène dans la cellule $P_{i,\text{pyrène}}$ est déterminée grâce à des données de courbe de pression partielle du pyrène en fonction de la température provenant des travaux de Ruzicka et al. [Ruzicka1998]. Pour l'ensemble de nos expériences, la cellule était thermalisée à une température de 50°C. La pression partielle de pyrène dans la cellule est donc de $9,67 \cdot 10^{-5}$ Torr ($1,29 \cdot 10^{-2}$ Pa). La pression totale P_{totale} correspond à la pression au niveau de la buse fixée à 10 Torr (1,33 kPa) pour l'ensemble des mesures.

Les deux méthodes d'étalonnage présentées permettent de quantifier les signaux de fluorescence obtenus et d'accéder ainsi aux valeurs de fractions molaires. La méthode basée sur l'utilisation de ballon d'étalonnage est une technique rapide et facile de mise en œuvre pourvue que la pression partielle de l'espèce sondée soit suffisamment importante à température ambiante. Grâce à celle-ci, il est possible de déterminer précisément la pression de vapeur saturante de l'espèce dans le ballon et la comparer aisément avec des valeurs issues la littérature connaissant la température lors de la réalisation du ballon d'étalonnage. La précision de cette méthode est tout de même limitée par le fait que le calibrage est effectué avec des mélanges d'espèce dilués dans de l'azote, condition de mélange différente de la composition des gaz prélevés dans la flamme. Le temps de vie de fluorescence variant avec la composition gazeuse, cela peut engendrer des incertitudes quant à la valeur de fraction molaire pour une intensité de signal LIF donnée. La méthode des ajouts dosés permet de limiter ce problème puisque les faibles ajouts au débit de prélèvement n'engendrent que de faibles variations de la composition du mélange gazeux et permet ainsi la réalisation de la droite d'étalonnage dans les mêmes conditions d'environnement gazeux que pour la mesure des profils. La précision de la méthode des ajouts dosés est cependant limitée par le fait que la pression de vapeur saturante de l'espèce dans la cellule n'est pas mesurée expérimentalement mais déterminée à partir des données thermodynamiques disponibles dans la littérature. A ceci s'ajoute le problème de l'obstruction progressive de la sonde de prélèvement pendant

l'étalonnage qui induit une variation du débit de prélèvement et donc une incertitude analytique lors de la détermination de la valeur de la fraction molaire (cf. chapitre 6).

VI Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes parties (génération de flamme, chambre d'analyse, ...) qui composent la technique de détection des espèces aromatiques par LIF en jet supersonique. Nous avons pu mettre en avant les enjeux et les solutions apportées tout au long de ce travail pour optimiser ce système de mesure en termes de sensibilité et de sélectivité. Grâce au développement de cette méthode nous avons donc pu mesurer de manière sélective et quantitative trois espèces aromatiques : le benzène, le naphthalène et le pyrène dans une flamme plate laminaire de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ stabilisée à basse pression. Nous avons au cours de ce travail couplé cette méthode de dosage d'espèces aromatiques à la technique d'incandescence induite par laser pour la mesure des profils de fraction volumique de suie dans ce type de flamme afin d'acquérir des informations complémentaires et essentielles pour la compréhension des processus de formation des particules de suie dans les flammes.