

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 81400967.6

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **H 01 J 49/04**

(22) Date de dépôt: 17.06.81

(30) Priorité: 20.06.80 FR 8013776

(43) Date de publication de la demande:  
30.12.81 Bulletin 81/52

(84) Etats contractants désignés:  
AT CH DE GB IT LI

(71) Demandeur: **BUREAU DE RECHERCHES  
GEOLOGIQUES ET MINIERES**  
6-8, rue Chasseloup-Laubat  
F-75737 Paris Cedex 15(FR)

(72) Inventeur: **Baubron, Jean-Claude**  
Département Minéralogie B.R.G.M. Avenue de Concyr  
F-45018 Orléans(FR)

(74) Mandataire: **Blain, Alfred Max**  
22, avenue de l'Opéra  
F-75001 Paris(FR)

(54) **Procédé de mesure de grande précision des concentrations de gaz et produits volatils in situ et en continu et appareil de mise en oeuvre.**

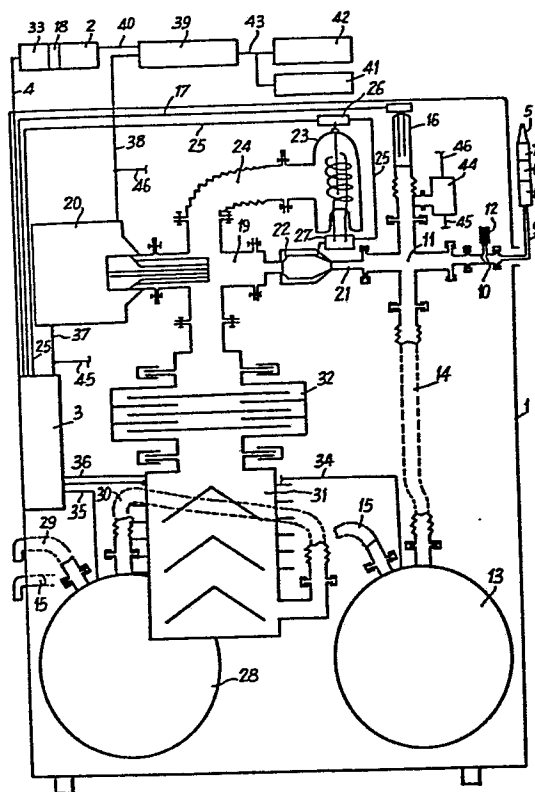
(57) Procédé et appareil de mise en oeuvre pour la mesure de grande précision des concentrations de gaz et produits volatils de tous sites naturels ou non.

La sonde (5) reçoit en permanence les gaz à des pressions susceptibles de varier jusqu'à plus de 5 atmosphère. Sous le contrôle de la vanne (12) et de la pompe (13) les gaz sont admis à une pression de l'ordre de  $10^{-2}$  atmosphère. Une fraction est introduite par dépression dans la chambre de mesure (19) du spectromètre de masse (20), la chambre (19) étant maintenue à  $10^{-5}$  atmosphère.

Les mesures transmises par le câble (38) sont effectuées en vue de détecter en permanence toute variation des concentrations.

**EP 0 042 789 A1**

./...



L'invention se rapporte à un procédé de mesures de grande précision effectuées in situ, et de façon continue des concentrations de gaz et produits volatils ainsi qu'aux appareils de mise en oeuvre du procédé.

5 On connaît des procédés de mesures permettant de surveiller les variations de concentration de gaz ces mesures étant effectuées en continu au laboratoire. Cependant ces mesures ne portent que sur des gaz à la pression atmosphérique ou à des pressions plus faibles, et il n'y a aucune difficulté à utiliser tous appareillages connus pour effectuer de telles mesures.

Par contre lorsque l'on désire étudier de très faibles variations de concentrations de gaz susceptibles de contenir en outre des produits volatils, ces gaz se présentant sous des pressions variables, comme cela est notamment le cas  
15 d'émanations volcaniques où la pression des gaz peut être considérable et fluctuer entre de très larges limites, on ne dispose d'aucun moyen capable d'effectuer de telles mesures en continu in situ et sur une longue période.

Il existe bien des appareils capables d'effectuer des  
20 prélèvements de gaz de sources volcaniques afin de mesurer les concentrations par chromatographie en phase gazeuse mais ces appareils ne permettent pas d'opérer des mesures de façon continue.

En outre de tels appareils bien qu'ayant des seuils de  
25 détection d'abondance de l'ordre de 50 ppm lorsque la mesure est faite in situ et de 15 à 20 ppm en laboratoire sont encore insuffisants notamment dans le cas de prévisions d'éventuelles éruptions volcaniques car ils ne peuvent ni détecter de très faibles écarts de concentrations ni la présence d'un élément  
30 nouveau à très faible concentration. Or une telle détection est indispensable pour déceler et mesurer les apports d'éléments provenant des fuites des couches inférieures situées par exemple à une trentaine de kilomètres de profondeur et qui peuvent être perturbés par l'atmosphère et les eaux dans  
35 des cycles dont on ne peut établir l'évolution que par des mesures systématiques et de façon continue sur une longue période.

En résumé on sait mesurer avec une grande précision les variations de concentrations de gaz, par exemple au moyen d'un  
40 spectromètre de masse, mais alors les mesures ne peuvent s'ef-

fectuer qu'en laboratoire à l'aide d'appareillages volumineux ou bien encore on sait mesurer des variations de concentration in situ mais alors les mesures sont discontinues et manquent de précision pour la détection de faibles concentrations.

5 L'objet de la présente invention est un procédé de mesure de grande précision des concentrations de gaz et produits volatils de tous sites naturels ou non caractérisé en ce que l'on peut prélever en continu de façon systématique ou non, en permanence ou non et sur de très longues périodes les gaz et produits volatils dont on désire connaître les variations de concentration, en ce que l'on canalise le mélange dans un circuit à faible débit que l'on fait communiquer avec une enceinte de détente où la pression est abaissée à une valeur de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  mbar en réglant et contrôlant le débit du mélange  
10 dans ladite enceinte et en ce que l'on introduit ledit mélange dans la chambre d'analyse d'un spectromètre de masse en contrôlant le débit de ladite enceinte de détente vers la chambre d'analyse que l'on maintient à une pression stable et très faible de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-7}$  mbar.  
15

20 Un tel procédé présente l'avantage de pouvoir mesurer avec une précision de l'ordre de 2 ppm et de façon continue les concentrations d'éléments gazeux ou volatils provenant de toute émergence qu'il s'agisse de très faibles émanations ou de fuites à forts débits, les pressions pouvant atteindre 5  
25 atmosphères par exemple.

En particulier, s'il s'agit de surveiller un site volcanique on mesure les variations de concentrations des éléments en tous points désirés, de telle sorte qu'il devient possible d'étudier avec rigueur toute corrélation en vue d'établir des  
30 prévisions d'éventuelles éruptions alors qu'aucune méthode permanente jusqu'à ce jour ne permettait d'établir la prévision de tels risques.

Un autre objet de l'invention est un appareil de mise en oeuvre du procédé ainsi défini caractérisé en ce qu'il comprend  
35 une sonde métallique semi souple inoxydable, reliée par un conduit à faible débit à une enceinte de détente connectée d'une part à une pompe de transfert des gaz, d'autre part à une jauge de pression de ladite enceinte, une vanne d'entrée asservie contrôlant le débit accédant à ladite enceinte, une vanne piézo-  
40 électrique reliant ladite enceinte de détente à l'enceinte

d'analyse d'un spectromètre de masse, ladite vanne piézo-électrique étant contrôlée par une jauge ionique de contrôle de la pression de l'enceinte d'analyse ou par le spectromètre lui-même.

5       Quelle que soit la pression des gaz dirigés en permanence vers l'appareil il est donc possible de régler le débit d'accès à la chambre d'analyse du spectromètre de masse avec une grande précision et d'évaluer en permanence toutes variations des concentrations des éléments du mélange sans que les temps de  
10 réponse du dispositif soient prohibitifs. En effet le dispositif utilisé permet encore en raison des vannes d'accès d'éviter l'emploi de longs tubes capillaires destinés à abaisser la pression à un niveau prédéterminé mais dont l'emploi accroît les temps de réponse des appareils auxquels ils sont connectés.

15       Une autre caractéristique de l'invention est un appareil de ce type dont le spectromètre de masse est un spectromètre quadrupolaire de telle sorte que l'ensemble de l'appareil et des pompes de vidage et d'établissement de faibles pressions soit aisément inséré dans un logement étanche de faibles dimensions, les mesures fournies par le spectromètre de masse étant  
20 transmises par câbles ou radio à toute station éloignée du lieu de mesure.

Il devient alors possible d'utiliser un tel appareil en tout lieu difficile d'accès dans l'industrie ou dans la nature,  
25 dans ce cas l'appareil pouvant être aisément transporté par tout moyen même léger.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description suivante faite en référence au dessin annexé qui représente, à titre d'exemple non limitatif, un mode de  
30 réalisation de la présente invention.

Sur le dessin, la figure unique représente sous forme schématique l'ensemble de l'appareil de mesure dans son enceinte et des éléments connectés.

L'enceinte, figurée en 1, peut prendre toute forme dési-  
35 rée fonction des servitudes d'emploi mais se présente de préférence sous une forme parallélépipédique, étanche à la pluie et de dimensions réduites en raison des procédés et des moyens de mise en oeuvre adoptés. Ces accès aux divers organes peuvent être obtenus par tous moyens connus au moyen d'un poste  
40 2 extérieur à l'enceinte. Ce poste de contrôle et de commande

h

général 2 est connecté au dispositif d'alimentation électrique 3 par le câble de liaison multiple 4, le dispositif 3 alimentant en tension les divers éléments de l'appareil.

Une sonde de prélèvement des gaz et produits volatils a 5 été schématisée en 5. Cette sonde est introduite en permanence dans un évent approprié. Le prélèvement ainsi recueilli est canalisé de préférence par un tube métallique 6 inoxydable semi-souple dont l'extrémité amont pourvue d'un reniflard comprend un filtre 7, suivi éventuellement de tout dispositif de piègeage 10 de l'eau et du gaz carbonique schématisé en 8. L'ensemble peut être aussi porté à une température élevée, 120°C par exemple. Un raccord 9 amène les gaz et produits volatils prélevés à l'entrée 10 de l'appareil, cette entrée étant reliée à une enceinte de détente 11. Une vanne 12, par exemple une vanne à 15 pointeau, ou une vanne quelconque asservie permet de régler le débit des gaz et produits volatils prélevés pour maintenir une pression bien déterminée de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  mbar par exemple dans l'enceinte de détente 11 en vue d'assurer la reproductibilité des mesures.

20 A cet effet l'enceinte 11 est reliée à la pompe 13 par le conduit 14. Cette pompe est de préférence une pompe à palettes biétagée d'un débit de 4,5 m<sup>3</sup> par heure ou moins selon les applications. La sortie des gaz hors de l'enceinte 1 s'effectue par le conduit 15 dont l'extrémité est dirigée vers le 25 sol. Une jauge de pression 16, du type "Pirani" par exemple, alimentée par le câble 17 fournit la valeur de la pression sur l'indicateur 18 du poste de contrôle et de commande 2. Ce poste peut aussi comporter un moyen de réglage de la vanne 12, ce réglage manuel ou automatique étant effectué pour maintenir 30 une pression constante de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  mbar dans l'enceinte 11.

L'enceinte de détente 11 est raccordée à l'enceinte d'analyse 19 du spectromètre de masse 20 par la canalisation 21 et sous le contrôle de la vanne piézo-électrique 22. Cette vanne 35 est contrôlée automatiquement par la jauge ionique 23 raccordée à l'enceinte d'analyse 19 au moyen du raccord métallique 24 ou encore directement contrôlée par le spectromètre lui-même. La jauge ionique 23 et la vanne piézo-électrique 22 sont alimentées par le câble électrique 25 et les dispositifs 26 40 et 27, le dispositif 27 commandant directement la vanne piézo-

W

électrique 22. Le circuit de réaction 27 a été représenté de façon schématique, ce circuit pouvant être de tout type connu. Le réglage et la commande du circuit de réaction 27 en fonction de la pression de l'enceinte d'analyse 19 sont tels qu'ils  
5 permettent de faire varier le débit des produits volatils et des gaz détendus de l'enceinte 11 vers l'enceinte d'analyse 19 pour y maintenir une pression stable de  $10^{-8}$  à  $10^{-7}$  mbar. Ils peuvent en outre entraîner la coupure par la vanne 22 de toute communication entre les deux enceintes 11 et 19 afin d'obtenir  
10 une parfaite sécurité de l'appareil notamment en cas d'incident de fonctionnement susceptible d'affecter le filament du spectromètre 20.

La vanne 22 reste aussi fermée lorsque l'appareil est en position d'attente entre les mesures si celles-ci se font de  
15 manière discontinue.

L'enceinte d'analyse 19 est vidée au moyen d'une pompe primaire 28, de même type que la pompe 13, pourvue d'une canalisation de sortie 29 et du raccord 30 relié à la sortie de la pompe ultra-rapide 31 qui est de préférence une pompe à diffusion  
20 sion d'huile ou une pompe turbomoléculaire. A titre d'exemple cette pompe peut être une pompe à diffusion à trois étages d'un débit de 250 l/s ou un pompage de même type turbomoléculaire par exemple permettant de transférer de grandes quantités de gaz depuis l'enceinte d'analyse jusqu'à l'extérieur via la  
25 pompe primaire. Afin d'éviter les rétro-diffusions d'huile, la pompe est surmontée d'un baffle 32, le refroidissement de la pompe étant assuré par une ventilation forcée.

Ce pompage peut aussi être assuré par tout autre moyen connu, tel une pompe turbo par exemple.

30 Un ensemble de moyens de commande et de visualisation 33 du poste de commande 2 permet de contrôler chacune des pompes 13, 28 et 31 alimentées respectivement par les circuits électriques 34, 35 et 36. Le poste 2 permet de même le contrôle de la jauge ionique 23 du spectromètre 20 et du circuit de réaction  
35 tion 27 commandant la vanne piézo-électrique 22 ainsi que la jauge de pirani 16, son circuit de réaction 17 et la vanne 12.

Les résultats de l'analyseur 20 qui est un spectromètre de masse du type quadrupolaire alimenté par le câble 37 sont transmis par le câble 38 à un dispositif de traitement de l'in-  
40 formation 39 éventuellement connecté par la câble 40 au poste

21/

de contrôle et de commande 2. Le dispositif 39 peut être un dispositif de calcul numérique ou analogique et peut être situé à toute station plus ou moins éloignée du site d'analyse. Il peut être connecté au moyen du câble 43 à tous appareils 5 auxiliaires de visualisation 41 ou d'impression 42.

Il est ainsi possible, quelles que soient les difficultés d'accès au site choisi, de disposer l'enceinte 1 de dimensions réduites, de l'ordre par exemple de 40x50x60 cm ou moins, au voisinage immédiat de ce site et de procéder à des mesures de 10 très faibles concentrations de gaz en vue de détecter des variations des éléments tels que H, He, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> etc... dans une masse de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, l'appareil ainsi réalisé ayant une sensibilité en abondance de l'ordre de 2 ppm.

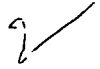
L'appareil étant au voisinage du site, fonctionnant de 15 façon autonome et étant contrôlé en permanence par le poste 2 éventuellement asservi au système de traitement de données 39, on peut, en fonction des résultats obtenus, procéder à la répétition des cycles de prélèvement par la sonde 5 et d'introduction dans l'enceinte d'analyse 19 en transitant par l'encein- 20 te de détente 11, selon des fréquences variables. Le temps de réponse de l'appareil peut être très court puisque d'une part ses dimensions réduites se prêtent à une possibilité d'installation très proche de l'événement choisi et qu'en raison des contrôles des vannes 12 et 22 il n'est pas nécessaire de relier 25 l'appareil à la sonde 5 par un capillaire s'étendant sur toute la distance existant entre sonde et appareil.

Si l'on désire détecter les variations des concentrations de gaz émanant d'émergences volcaniques on peut effectuer aisément par ce procédé l'analyse systématique et permanente sur 30 le site même des gaz tels que : H, He, CH<sub>4</sub> de masse 16, 15 et 14, NH<sub>3</sub> de masse 17, 16 et 15, H<sub>2</sub>O de masse 18 et 17, Ne de masse 20 et 22, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S de masse 28, 32 et 34, HCl de masse 36 et 38, Ar, CO<sub>2</sub> de masse 44 et 48, SO<sub>2</sub> de masse 64 et 68 etc..

Si l'on doit surveiller toute une installation ou une 35 zone volcanique on peut connecter un dispositif de calcul unique 39 à plusieurs enceintes 1 dont chacune reçoit en permanence les émanations d'une émergence voisine.

L'appareil peut également être utilisé pour contrôler les dégagements gazeux de forages géothermiques et détecter les 40 anomalies de gaz en géothermie ou en recherche minière. On peut

alors coupler l'appareil a une sonde de scintillation 44 en vue de la détection et de la mesure simultanée du Radon. Cette sonde de type habituel peut être connectée par toute jonction appropriée à l'enceinte de transfert et de détente 11. L'alimentation en courant de la sonde a été schématisée par le fil 45 et la sortie par le fil 46.



REVENDEICATIONS

1°) Procédé de mesure de grande précision des concentrations de gaz et produits volatils émanant de tous sites naturels ou non et quels que soient les pressions et les débits, 5 au moyen d'une canalisation d'accès à faible débit reliée à un spectromètre de masse par l'intermédiaire d'une enceinte de détente, des pompes maintenant les pressions aux valeurs optimum, caractérisé en ce que l'on prélève de façon continue ou non, ou au moins sur une très longue période, les gaz et produits volatils dont on désire connaître les variations de 10 concentrations, en établissent un passage permanent variable entre l'enceinte (11) et la canalisation d'accès (9) et en maintenant la pression de l'enceinte (11) de détente à une valeur bien déterminée, de l'ordre de grandeur de  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  15 mbar, par l'ensemble des réglages automatiques du débit d'accès à l'enceinte (11), du débit de sortie de l'enceinte et du pompage de celle-ci en vue d'obtenir une pression constante.

2°) Procédé tel que revendiqué en 1 selon lequel les opérations de circulation des gaz et produits volatils dans les 20 enceintes de détente et de mesure sont contrôlées par un poste de commande disposé au voisinage du spectromètre de masse caractérisé en ce que le poste de commande assure le réglage du débit permanent des gaz à travers l'enceinte de détente (11), et l'enceinte de mesure (19).

25 3°) Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 et 2 selon lequel les mesures des pressions et concentrations sont canalisées vers un dispositif d'utilisation et caractérisé en ce que ledit dispositif d'utilisation transmet les résultats à une station de traitement des données 30 éloignée du site des mesures.

4°) Procédé tel que revendiqué en 3, dont le dispositif de traitement de l'information contrôle la fréquence de répétition des cycles de mesures en fonction des valeurs des concentrations obtenues indépendamment des pressions des gaz recueillis 35 par la sonde.

5°) Appareil de mise en oeuvre du procédé revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant une canalisation d'amenée des gaz et produits volatils à pression quelconque à analyser et raccordée au moyen d'une vanne et d'une 40 enceinte de détente à un spectromètre de masse ainsi que des

moyens de pompage caractérisé en ce que la canalisation comporte une sonde métallique (5) semi-souple inoxydable reliée à l'enceinte de détente (11) par une conduite (9) dont le débit des gaz est limité par une vanne de réglage (12) amenant les gaz de façon continue à ladite enceinte (11) celle-ci étant connectée d'une part à une pompe de transfert des gaz (13) d'autre part à une jauge (16) de la pression de ladite enceinte, une vanne piézo-électrique (22) connectée entre l'enceinte d'analyse (19) du spectromètre de masse (20) et l'enceinte de détente (11) assurant le contrôle du débit continu du gaz provenant de l'enceinte de détente (11) sous le contrôle de la jauge ionique (23) de contrôle de la pression de l'enceinte d'analyse (19).

6°) Appareil tel que revendiqué en 5 dont le spectromètre de masse (20) est un spectromètre quadrupolaire logé dans une enceinte (1) étanche et transportable ladite enceinte étant pourvue d'une source d'alimentation en tension, l'appareil étant caractérisé en ce que ladite enceinte (1) contient une pompe (31) à grand débit surmontée ou non d'un baffle (32) destiné à réduire les rétrodiffusions d'huile dans l'enceinte d'analyse (19), une première pompe (28) assurant le vide primaire en vue de vider l'enceinte d'analyse (19), une seconde pompe (13) assurant le maintien de la pression de l'enceinte de détente (11) avec les vannes de contrôle (12) du débit continu d'entrée des gaz dans l'enceinte de détente (11) et de contrôle du débit d'entrée (22) dans la chambre d'analyse (19).

7°) Appareil tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 5 et 6 dont l'ensemble des éléments est contrôlé par un poste (2) extérieur à l'enceinte caractérisé en ce que la sortie du dispositif de mesure de spectromètre (20) est connectée à un câble de transmission (38) des données à un système de traitement de l'information (39) et de ses équipements de visualisation (41) et d'impression (42) éloignés du site de mesure.

8°) Appareil tel que revendiqué en 7 dont le poste (2) de contrôle et de commande des éléments contenus dans l'enceinte (1) est contrôlé par les résultats du dispositif éloigné de traitement des informations (39) fournies par le spectromètre de masse (20), et par une sonde de scintillation (44) connectée à l'enceinte de détente (11).

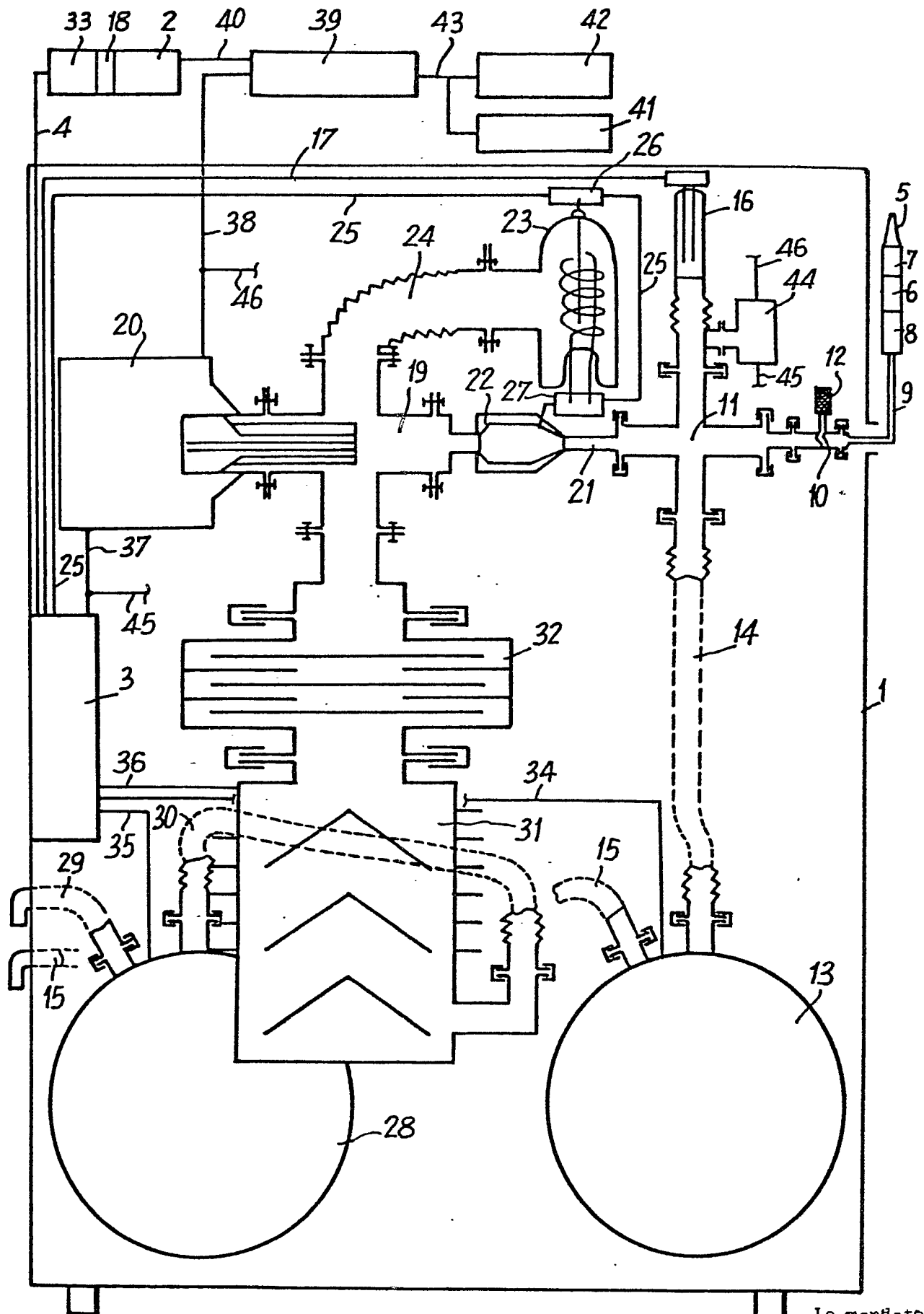
Nombre de feuillets : Neuf

Mots rayés ou ajoutés : Néant

Par procuration du BUREAU DE RECHERCHES GEOLOGIQUES ET MINIERES

Etablissement public à caractère industriel et commercial

Le mandataire





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0042789

Numéro de la demande

EP 81 40 0967

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                |                                                                                                                                                                                                               |                                   | CLASSEMENT DE LA<br>DEMANDE (Int. Cl. <sup>3</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                            | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                                                                                               | Revendication concernée           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|                                                                                      | <p><u>FR - A - 2 438 267</u> (HONEYWELL INC.)</p> <p>* page 9, ligne 28 - page 15, ligne 19 *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 3 992 626</u> (HONEYWELL INC.)</p> <p>* colonne 1, lignes 11-64 *</p> <p>-----</p> | <p>1-5</p> <p>1</p>               | <p>H 01 J 49/04</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                                                                                      |                                                                                                                                                                                                               |                                   | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl. <sup>3</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                |
|                                                                                      |                                                                                                                                                                                                               |                                   | <p>H 01 J 49/04<br/>49/24<br/>G 01 N 27/62</p>                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                                                                                      |                                                                                                                                                                                                               |                                   | CATEGORIE DES<br>DOCUMENTS CITES                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|                                                                                      |                                                                                                                                                                                                               |                                   | <p>X: particulièrement pertinent<br/>A: arrière-plan technologique<br/>O: divulgation non-écrite<br/>P: document intercalaire<br/>T: théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E: demande faisant interférence<br/>D: document cité dans la demande<br/>L: document cité pour d'autres raisons</p> |
|                                                                                      |                                                                                                                                                                                                               |                                   | &: membre de la même famille, document correspondant                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <p>/ Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p> |                                                                                                                                                                                                               |                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Lieu de la recherche                                                                 |                                                                                                                                                                                                               | Date d'achèvement de la recherche | Examineur                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| La Haye                                                                              |                                                                                                                                                                                                               | 02.09.1981                        | TREVETIN                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |