



(51) Classification internationale des brevets :
G01N 33/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/052637

(22) Date de dépôt international :
11 février 2014 (11.02.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1351175 12 février 2013 (12.02.2013) FR
1451019 10 février 2014 (10.02.2014) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment le Ponant D, F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeur : CATTANI, Olivier; 7 chemin d'Ile Germaine, F-10120 Saint André Les Vergers (FR).

(74) Mandataire : LEBKIRI, Alexandre; CABINET CAMUS LEBKIRI, 87 rue Taitbout, F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : INSTRUMENT FOR MEASURING THE CONCENTRATION OF WATER ISOTOPES IN A GAS SAMPLE LOADED WITH WATER VAPOUR

(54) Titre : INSTRUMENT DE MESURE DE LA CONCENTRATION D'ISOTOPES DE L'EAU DANS UN GAZ ÉCHANTILLON CHARGÉ DE VAPEUR D'EAU

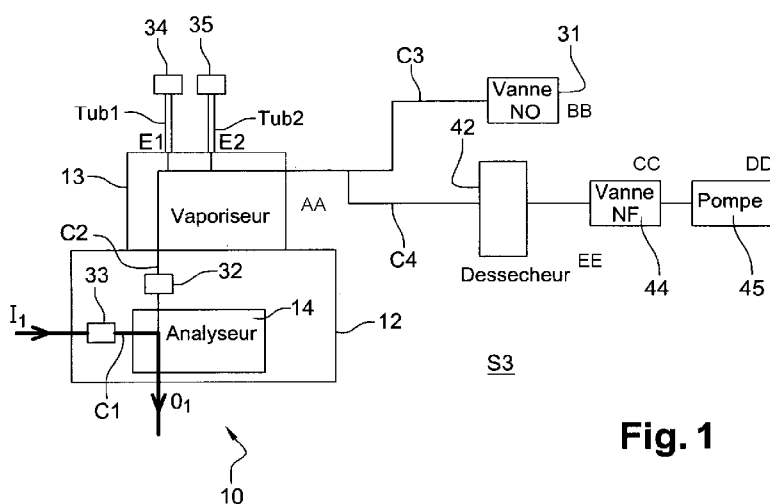


Fig. 1

14 Analyser
AA Vaporiser
BB Valve NO
CC Valve NF
DD Pump
EE Dessicator

(57) Abstract : The invention relates to an instrument (10) for measuring the concentration of water isotopes in a gas sample loaded with water vapor, comprising: an analyser comprising a connection circuit (C1) in a normal measurement operating mode connecting the input (I1) thereof to the output (O1) thereof via said analysis means; a vaporiser comprising a circuit that connects to the analyser (C2) in order to transmit a vapourised calibration liquid towards the analyser and an output circuit (C3) for discharging the overflow of said vapourised calibration liquid, said output circuit being arranged in such a way that the overflow is discharged without passing through the analyser (12), and a purge circuit (C4) connected to the inlet of the vaporiser, for sucking said vapourised purge fluid through the vaporiser during a purge operation, said purge circuit being arranged such that said vapourised purge fluid does not pass through the analyser (12); and means for selectively establishing a first calibrating state (S1) establishing the circulation of the calibration liquid through the connection circuit (C2) and the circulation of the

overflow through the output circuit (C3), and a second purge operation state establishing the circulation of the purge liquid through the purge circuit (C4).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

La présente invention a pour objet un instrument (10) de mesure de la concentration d'isotopes de l'eau dans un gaz échantillon chargé de vapeur d'eau, comportant : - un analyseur comportant un circuit de connexion (C1) en fonctionnement normal de mesure connectant son entrée (I1) à sa sortie (O1) via desdits moyens d'analyse; - un vaporiseur comportant un circuit de connexion avec l'analyseur (02) pour transmettre un liquide d'étalonnage vaporisé vers l'analyseur et un circuit de sortie (03) pour évacuer le trop plein dudit liquide d'étalonnage vaporisé, ledit circuit de sortie étant agencé de sorte que le trop plein soit évacué sans traverser l'analyseur (12) et un circuit de purge (C4) connecté à l'entrée du vaporiseur pour aspirer ledit fluide de purge vaporisé à travers le vaporiseur lors d'une opération de purge, ledit circuit de purge étant agencé de sorte que ledit fluide de purge vaporisé ne traverse pas l'analyseur (12); - des moyens pour établir sélectivement un premier état d'étalonnage (S1) établissant la circulation du liquide d'étalonnage à travers le circuit de connexion (C2) et la circulation du trop-plein à travers le circuit de sortie (C3) et un deuxième état (S2) de fonctionnement en purge établissant la circulation du liquide de purge à travers le circuit de purge (04).

Instrument de mesure de la concentration d'isotopes de l'eau dans un gaz
échantillon chargé de vapeur d'eau

La présente invention concerne un instrument pour la mesure
5 d'isotopes dans un gaz échantillon.

L'étude des isotopes de l'eau atmosphérique permet de suivre les masses nuageuses et notamment peut renseigner sur l'origine de ces dernières ainsi que sur leurs historiques (condensations, réévaporation...).

Afin de suivre en continu les isotopes de l'eau contenus dans la vapeur
10 d'eau atmosphérique, il est possible d'utiliser depuis peu des spectromètres à diode laser, exploitant l'absorption dans le proche infrarouge des molécules d'eau. L'un des avantages de ces instruments, notamment du fait de leur faible encombrement, est qu'ils sont déployables à l'extérieur d'un laboratoire d'analyses dédié, et fonctionnent en continu.

15 Ces instruments, dès qu'ils sont en fonctionnement, mesurent en continu l'humidité relative d'un flux d'air pompé via une entrée, ainsi que les rapports isotopiques en hydrogène et oxygène.

Il est nécessaire de pouvoir calibrer ces instruments régulièrement, afin d'obtenir des données fiables.

20 La calibration consiste à introduire l'un après l'autre, deux échantillons liquides de référence constitués par des eaux dont les valeurs isotopiques absolues sont parfaitement déterminées, choisies de telle manière qu'elles ne soient à la fois pas trop éloignées les unes des autres, tout en encadrant les valeurs des échantillons à analyser. Les valeurs alors mesurées par l'instrument
25 permettent de déterminer une droite de calibration de l'instrument et ainsi de pouvoir transformer les valeurs mesurées ensuite en valeurs absolues.

L'instrument est équipé d'un vaporiseur qui permet de transformer les eaux des échantillons de référence en phase vapeur et de les mesurer comme un quelconque échantillon d'air.

30 Le système permettant la calibration est appelé « Standard Delivery Module (S.D.M.) » et se compose de deux seringues reliées d'une part chacune à

une ampoule contenant l'échantillon de référence correspondant et d'autre part, via une tête d'injection, au vaporiseur, lui-même relié à l'analyseur.

Lors d'une phase de calibration, une des seringues aspire via les tubulures une quantité correspondant à un volume prédéfini (par exemple 250 microlitres), et le distribue très lentement à l'analyseur via le vaporiseur, et l'analyseur mesure pendant toute cette durée (qui dure par exemple de l'ordre de 30 minutes) cet échantillon de référence. Cette étape est ensuite renouvelée avec l'autre seringue.

Des calibrations répétées à intervalles réguliers permettent notamment de s'affranchir de la dérive dans le temps de l'instrument ; suivant les conditions de travail, cela peut aller de quelques heures à la journée.

Du fait de l'utilisation de très faibles volumes d'échantillons de référence, les tubulures utilisées sont typiquement de diamètre extérieur 1/16" et leur diamètre interne ne dépasse pas 0,20 mm ; en outre, le système ne reste pas sous pression en continu pendant la période d'inutilisation, ce qui engendre inévitablement l'apparition de microbulles d'air dans les tubulures.

Ces bulles, lorsqu'elles sont introduites dans l'instrument au cours d'une calibration, perturbent les analyses.

Afin d'éviter ces perturbations pouvant nuire à l'obtention en continu de données précises, il est nécessaire de purger l'ensemble des tubulures du S.D.M., afin d'être certain de ne pas avoir de bulles dans le circuit, avant toute calibration.

Il est préconisé pour effectuer la purge de débrancher les tubulures en provenance des seringues au niveau du vaporiseur et de purger l'ensemble à l'extérieur de l'instrument, afin d'éviter toute saturation en humidité de ce dernier ; une fois purgées, les tubulures sont rebranchées au système et la calibration peut être lancée manuellement.

Il est à noter que lorsque l'instrument n'est plus utilisé en laboratoire mais déployé sur un terrain plus ou moins isolé, avec une présence humaine non permanente, il serait utile de pouvoir effectuer les calibrations à distance, et donc de pouvoir purger le système à distance.

L'invention vise à proposer un instrument permettant de réaliser une purge des tubulures servant à la calibration, sans intervention humaine et à distance.

Dans ce contexte, l'invention vise à fournir un instrument de mesure de la concentration d'isotopes de l'eau dans un gaz échantillon chargé de vapeur d'eau, comportant :

- au moins une tubulure d'entrée pour recevoir un liquide de purge ou un liquide d'étalonnage ;
- un analyseur comportant :
 - une entrée pour recevoir un gaz échantillon chargé de vapeur d'eau ;
 - des moyens d'analyse dudit gaz échantillon ;
 - une sortie pour évacuer ledit gaz échantillon chargé de vapeur d'eau après la mesure par les moyens d'analyse ;
 - un circuit de connexion en fonctionnement normal de mesure connectant l'entrée à la sortie via lesdits moyens d'analyse ;
- un vaporiseur comportant :
 - au moins une entrée connectée à ladite tubulure d'entrée ;
 - des moyens pour vaporiser ledit liquide de purge ou ledit liquide d'étalonnage ;
 - un circuit de connexion avec l'analyseur pour transmettre ledit liquide d'étalonnage vaporisé vers l'analyseur, ledit circuit de connexion avec l'analyseur connectant l'entrée du vaporiseur à la sortie de l'analyseur via lesdits moyens d'analyse ;
 - un circuit de sortie pour évacuer le trop plein dudit liquide d'étalonnage vaporisé au cours de la mesure par l'analyseur, ledit circuit de sortie étant agencé de sorte que le trop plein soit évacué sans traverser l'analyseur ;
 - un circuit de purge connecté à l'entrée du vaporiseur pour aspirer ledit fluide de purge vaporisé à travers le vaporiseur lors d'une opération de purge, ledit circuit de purge étant agencé de sorte que ledit fluide de purge vaporisé ne traverse pas l'analyseur ;
- des moyens pour établir sélectivement :

- un premier état, dit état de fonctionnement d'étalonnage, établissant la circulation du liquide d'étalonnage à travers le circuit de connexion avec l'analyseur et la circulation du trop-plein du liquide d'étalonnage vaporisé à travers le circuit de sortie du vaporiseur ;
- 5 ○ un deuxième état, dit état de fonctionnement en purge, établissant la circulation du liquide de purge à travers le circuit de purge.

Grâce à l'invention, on utilise avantageusement deux états de l'instrument correspondant à :

- un état de purge de la tubulure (étant entendu que l'instrument comporte
10 généralement deux tubulures pour lesquelles cette purge peut être réalisée successivement) pouvant être effectuée de façon automatique sans altérer la précision des mesures de l'analyseur. Il n'est plus nécessaire de débrancher les tubulures amenant les échantillons de référence, comme cela est connu dans l'art antérieur. En outre, grâce à l'agencement selon
15 l'invention, on court-circuite l'analyseur de sorte que le liquide de purge ne traverse pas l'analyseur lorsqu'il est utilisé pour purger la tubulure. En d'autres termes, on dévie le flux évacué du vaporiseur sans que ce flux ne passe par l'analyseur. Ainsi, le liquide de purge ne risque pas d'endommager par immersion les moyens d'analyse (typiquement un
20 spectromètre d'absorption infrarouge) compris dans l'analyseur. Cette purge rapide et automatique permet par ailleurs d'éviter la saturation en eau lors des mesures suivantes et d'assécher rapidement le circuit fluidique sans interrompre l'utilisation de l'analyseur durant une durée trop importante ; pour effectuer la purge, les liquides de purge sont envoyés via
25 les tubulures d'entrée dans le vaporiseur, où ils sont vaporisés, puis sont évacués par le circuit de purge. La quantité de liquide ainsi évacuée est choisie de façon à remplacer le volume de liquide initialement présent dans les tubulures, potentiellement chargées de bulles d'air, par du liquide dépourvu de bulles d'air, provenant du réservoir contenant l'échantillon de
30 référence et prélevé au moment de l'opération de purge. On notera enfin que le fonctionnement en mode purge permet de continuer à effectuer des mesures par l'analyseur en fonctionnement normal (i.e. via son entrée sur

laquelle il reçoit un gaz échantillon chargé de vapeur d'eau, ledit gaz passant par les moyens d'analyse et étant évacué par la sortie de l'analyseur) ;

- un état de fonctionnement en étalonnage durant lequel le liquide d'étalonnage vaporisé par le vaporiseur pénètre dans l'analyseur pour être analysé et servir pour la calibration ; dans cet état, on conserve par ailleurs le circuit de sortie du vaporiseur ouvert (par exemple à l'air libre) de façon à évacuer le trop plein de liquide présent dans le vaporiseur et qui pourrait s'introduire dans l'analyseur.

L'instrument selon l'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- la circulation du gaz échantillon chargé de vapeur d'eau à travers le circuit de connexion de l'analyseur est établie durant ledit deuxième état ;
- lesdits moyens d'établissement sélectif comportent une première vanne dans le circuit de sortie du vaporiseur et une deuxième vanne dans le circuit de purge, la première vanne étant ouverte dans le premier état et fermée dans le deuxième état, la deuxième vanne étant ouverte dans le deuxième état et fermée dans le premier état ;
- lesdites vannes sont des électrovannes pilotées par un circuit de contrôle ;
- le circuit de purge comporte une pompe ;
- le circuit de purge comporte un dessiccateur en amont de la pompe ;
- la deuxième vanne est disposée en amont de la pompe ;
- l'échappement du liquide d'étalonnage vaporisé du circuit de sortie s'effectue à l'air libre ;
- l'instrument selon l'invention comporte deux tubulures d'entrée, chacune étant adaptée pour recevoir un liquide de purge ou un liquide d'étalonnage, ledit vaporiseur comportant deux entrées connectée respectivement à l'une desdites tubulures d'entrée ;
- l'instrument selon l'invention comporte des moyens logiciels pour assurer le pilotage à distance ou automatique desdits moyens pour établir sélectivement lesdits premier et deuxième états.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est donnée ci-dessous, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux figures annexées, parmi lesquelles :

- les figures 1 à 3 représentent un instrument de mesure selon l'invention selon trois états de fonctionnement en mode de fonctionnement normal, en mode étalonnage et en mode purge ;

- la figure 4 représente un exemple de circuit de contrôle de l'instrument de la figure 1.

Les circulations de fluide dans les différents circuits fluidiques selon les différents états (figures 1 à 3) de l'instrument selon l'invention sont représentées en trait gras par rapport aux circuits non actifs.

L'instrument de mesure 10 selon l'invention représenté sur les figures 1 à 3 comporte :

- un vaporiseur 13 pouvant recevoir deux liquides de calibration par l'intermédiaire de deux entrées E1 et E2 connectées respectivement à deux tubulures Tub1 et Tub2 ;
- un analyseur 12, alimenté par le vaporiseur 13.

L'instrument de mesure 10 utilise le système permettant la calibration appelé « Standard Delivery Module (S.D.M.) » et comporte deux seringues 34 et 35 reliées chacune à une ampoule (non représentée) contenant un échantillon de référence ; ces seringues 34 et 35 sont avantageusement motorisées pour pouvoir être contrôlées à distance et sont reliées respectivement aux tubulures Tub1 et Tub2.

L'analyseur inclut des moyens d'analyse 14 formés par exemple par un spectromètre à absorption infrarouge utilisant des diodes laser. L'analyseur est par exemple un analyseur portant la référence commerciale PICARRO LTub130-i.

L'homme du métier connaît le fonctionnement normal S3 de l'analyseur 12 illustré en figure 1. Ce dernier comporte une entrée I1 pour recevoir l'échantillon d'air à analyser et une sortie O1 pour évacuer ledit échantillon. Un circuit de connexion C1 est établi entre l'entrée I1 et la sortie O1, ledit circuit assurant le passage de l'échantillon par les moyens d'analyse 14.

Le vaporiseur 13 permet de transformer les eaux des échantillons de référence en phase vapeur reçues sur l'une de ses entrées E1 ou E2 via l'une des tubulures Tub1 ou Tub2 et de les mesurer comme un quelconque échantillon d'air.

Le vaporiseur 13 selon l'invention comporte en outre :

- 5 - un circuit de connexion C2 avec l'analyseur 10 ;
- un circuit de sortie C3 ;
- un circuit de purge C4.

L'entrée E1 (et l'entrée E2) du vaporiseur communique avec le circuit de connexion C2, le circuit de sortie C3 et le circuit de purge C4.

10 Le circuit de sortie C3 comporte une vanne 31, normalement ouverte dont la sortie est à l'air libre.

Le circuit de purge C4 comporte un dessiccateur 42, une vanne normalement fermée 44 et une pompe 45 dont la sortie est à l'air libre.

15 Le dessiccateur 42 disposé en amont de la pompe 45 permet de ne pas la détériorer par saturation en eau, et comporte par exemple une cartouche de desséchant par exemple de type 8 mèches avec indicateur coloré, par exemple W.H. HAMMOND DRIERITE COMPANY.

La pompe 45 est préférentiellement une pompe de type à membrane comme la pompe commercialisée sous la référence KNF N86KN.18.

20 Les vannes 31 et 44 sont par exemple des électrovannes 2 voies (Normalement ouverte NO ou normalement fermée NF) de référence 21A2ZV55G fournies par la société ODE France; le corps de ces vannes est en laiton, avec un diamètre de passage de l'ordre de 5.5 mm; elles ont été choisies pour leur faible coût et leur grande fiabilité éprouvée dans les systèmes de chauffage (la mise en
25 œuvre du vaporiseur entraînant de fait un réchauffement des liquides).

Les vannes 31 et 44 sont par exemple des électrovannes pilotées par un circuit de contrôle 50, représenté schématiquement à la figure 4 et qui peut être intégré à l'instrument 10 selon l'invention. Ce circuit de contrôle 50 comporte des moyens logiciels permettant la commande desdites vannes 31 et 44.

30 Le circuit de contrôle 50 peut également commander le fonctionnement de la pompe 45.

La figure 2 représente l'état S1 de fonctionnement de l'instrument 10 selon l'invention en mode d'étalonnage (désigné indifféremment par le terme calibration).

Dans cet état S1, la vanne 31 du circuit C3 est ouverte et la vanne 44
5 du circuit C4 est fermée

Un liquide d'étalonnage est injecté par la tubulure Tub1, rentre dans le vaporiseur 13 via l'entrée E1 puis est vaporisé par le vaporiseur 13. Le liquide vaporisé suit alors le circuit C2 qui lui permet de passer du vaporiseur 13 à l'analyseur 12 et d'être analysé par les moyens d'analyse 14 pour être évacué par
10 la sortie O1. En parallèle, la vanne 31 étant ouverte, le trop plein de liquide vaporisé qui ne pénètre pas dans l'analyseur 12 est évacué via le circuit de sortie C3 à l'air libre.

L'opération est répétée sur la tubulure Tub2.

Dans l'état S1, le circuit de connexion C1 n'est pas actif (i.e. le circuit
15 de connexion est interrompu). Pour ce faire, l'instrument 10 selon l'invention comporte par exemple une vanne 33 permettant d'isoler l'entrée I1 des moyens d'analyse 14.

La figure 3 représente l'état S2 de fonctionnement de l'instrument 10 selon l'invention en mode de purge.

Dans cet état S2, la vanne 31 du circuit C3 est fermée et la vanne 44
20 du circuit C4 est ouverte

Pour purger l'instrument selon l'invention avant la phase de calibration, on ferme la vanne 31 et on ouvre la vanne 44 et on met en fonctionnement la pompe 45. On injecte en entrée E1 l'un des liquides de référence (qui va servir de
25 liquide de purge) provenant de la tubulure Tub1 dans le vaporiseur 13 et le gaz produit par la vaporisation de ce liquide est aspiré par la pompe 45. Puis on réitère cette action de purge avec l'autre liquide de référence injecté via la tubulure Tub2. Dans cet état S2, il n'y a pas de liaison entre le vaporiseur 13 et les moyens d'analyse 14 ; en d'autres termes, aucun fluide ne circule dans le circuit C2
30 représenté en figure 2 (de même qu'aucun fluide ne circule dans le circuit C4). Pour interrompre le circuit C2, l'instrument 10 selon l'invention comporte par

exemple une vanne 32 entre le vaporiseur et les moyens d'analyse 14. Le circuit de connexion C2 du vaporiseur avec l'analyseur est ainsi interrompu.

On notera que les vannes 32 et 33 peuvent avantageusement être remplacées par une vanne à trois voies (i.e. une vanne permettant via une connexion en « Y » de connecter la sortie O1 de l'analyseur respectivement avec le circuit C1 ou le circuit C2).

La quantité de liquide, suffisante pour évacuer les bulles présentes dans les tubulures Tub1 ou Tub2, est avantageusement le volume total des seringues.

Une fois les deux quantités évaporées et évacuées, on peut repasser à l'état S1 et procéder successivement à la mesure de la vapeur d'eau provenant de la vaporisation des liquides d'étalonnage en fermant la vanne 44, en interrompant le fonctionnement de la pompe 45 et en ouvrant la vanne 31.

A partir de ces deux mesures, la droite de calibration est calculée, et on peut procéder alors à la mesure des isotopes de la vapeur d'eau contenue dans le gaz échantillon.

On notera que, dans l'état S2 (fonctionnement en purge), il est tout à fait possible d'utiliser l'analyseur 12 en mode de fonctionnement normal (c'est-à-dire en activant le circuit de connexion C1).

Via le circuit de contrôle 50 de la figure 4, l'analyseur 12 exécute séquentiellement et de manière automatique, par exemple à l'aide d'un logiciel, toutes les étapes nécessaires à la purge avant une nouvelle calibration.

L'instrument 10 peut également être agencé pour permettre une intervention de maintenance à distance, par exemple grâce à des logiciels libres disponibles comme Teamviewer ou Log me in. Cela permet à l'utilisateur de reprendre le contrôle des actions au cours de mesures automatiques de routine. Il peut alors déclencher la mise en route du système en utilisant une fonctionnalité du logiciel de l'analyseur permettant de piloter les vannes de l'analyseur, ce logiciel étant par exemple celui connu sous la référence External Valve Sequencer de la société PICARRO.

Le circuit de contrôle 50 est par exemple connecté à une voie de sortie de l'analyseur permettant d'envoyer au circuit de contrôle 50 un ordre de

basculement des vannes 31, 32, 33 et 44, ainsi que de mise en route de la pompe d'extraction 45, laquelle s'effectue simultanément à la fermeture de la vanne 31 du circuit de sortie C3 et à l'ouverture de la vanne 42 du circuit de purge C4 ou de fonctionnement des seringues motorisées 34 ou 35.

5 Grâce à l'invention, la purge peut s'effectuer automatiquement et rapidement, aussi souvent que nécessaire.

L'invention n'est pas limitée à l'exemple illustré. En particulier, les vannes 31 et 44 peuvent être remplacées par une vanne à trois voies (i.e. une vanne permettant via une connexion en « Y » de connecter les tubulures Tub1 ou
10 Tub2 respectivement avec le circuit C3 ou le circuit C4). Le cas échéant, la vanne 44 est absente, et l'arrêt de la pompe 45 est suffisant pour empêcher une circulation de fluide à travers le circuit de purge dans la mesure où la pompe est étanche.

REVENDEICATIONS

1. Instrument (10) de mesure de la concentration d'isotopes de l'eau dans un gaz échantillon chargé de vapeur d'eau, comportant :

- 5 – au moins une tubulure (tub1) d'entrée pour recevoir un liquide de purge ou un liquide d'étalonnage ;
- un analyseur comportant :
 - une entrée (I1) pour recevoir un gaz échantillon chargé de vapeur d'eau ;
 - 10 ○ des moyens d'analyse dudit gaz échantillon ;
 - une sortie (O1) pour évacuer ledit gaz échantillon chargé de vapeur d'eau après la mesure par les moyens d'analyse ;
 - un circuit de connexion (C1) en fonctionnement normal de mesure connectant l'entrée à la sortie via lesdits moyens d'analyse ;
 - 15 – un vaporiseur comportant :
 - au moins une entrée (E1) connectée à ladite tubulure d'entrée (Tub1) ;
 - des moyens pour vaporiser ledit liquide de purge ou ledit liquide d'étalonnage ;
 - 20 ○ un circuit de connexion avec l'analyseur (C2) pour transmettre ledit liquide d'étalonnage vaporisé vers l'analyseur, ledit circuit de connexion avec l'analyseur connectant l'entrée du vaporiseur à la sortie de l'analyseur via lesdits moyens d'analyse ;
 - un circuit de sortie (C3) pour évacuer le trop plein dudit liquide d'étalonnage vaporisé au cours de la mesure par l'analyseur (12), ledit circuit de sortie étant agencé de sorte que le trop plein soit évacué sans traverser l'analyseur (12) ;
 - 25 ○ un circuit de purge (C4) connecté à l'entrée du vaporiseur pour aspirer ledit fluide de purge vaporisé à travers le vaporiseur lors d'une opération de purge, ledit circuit de purge étant agencé de sorte que ledit fluide de purge vaporisé ne traverse pas l'analyseur (12) ;
 - 30 ○ des moyens pour établir sélectivement :

- un premier état (S1), dit état de fonctionnement d'étalonnage, établissant la circulation du liquide d'étalonnage à travers le circuit de connexion (C2) avec l'analyseur et la circulation du trop-plein du liquide d'étalonnage vaporisé à travers le circuit de sortie (C3) du vaporiseur ;
- un deuxième état (S2), dit état de fonctionnement en purge, établissant la circulation du liquide de purge à travers le circuit de purge (C4).

2. Instrument selon la revendication 1 caractérisé en ce que la circulation du gaz échantillon chargé de vapeur d'eau à travers le circuit de connexion (C1) de l'analyseur est établie durant ledit deuxième état.

3. Instrument selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que lesdits moyens d'établissement sélectif comportent une première vanne (31) dans le circuit de sortie (C3) du vaporiseur et une deuxième vanne (44) dans le circuit de purge (C4), la première vanne (31) étant ouverte dans le premier état (S1) et fermée dans le deuxième état, la deuxième vanne (44) étant ouverte dans le deuxième état (S2) et fermée dans le premier état (S1).

4. Instrument selon la revendication 3 caractérisé en ce que lesdites vannes (31, 44) sont des électrovannes pilotées par un circuit de contrôle (50).

5. Instrument selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le circuit de purge (C4) comporte une pompe (45).

6. Instrument selon la revendication 5 caractérisé en ce que le circuit de purge (C4) comporte un dessiccateur (42) en amont de la pompe (45).

7. Instrument selon la revendication 5 ou 6 et la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que la deuxième vanne (44) est disposée en amont de la pompe (45).

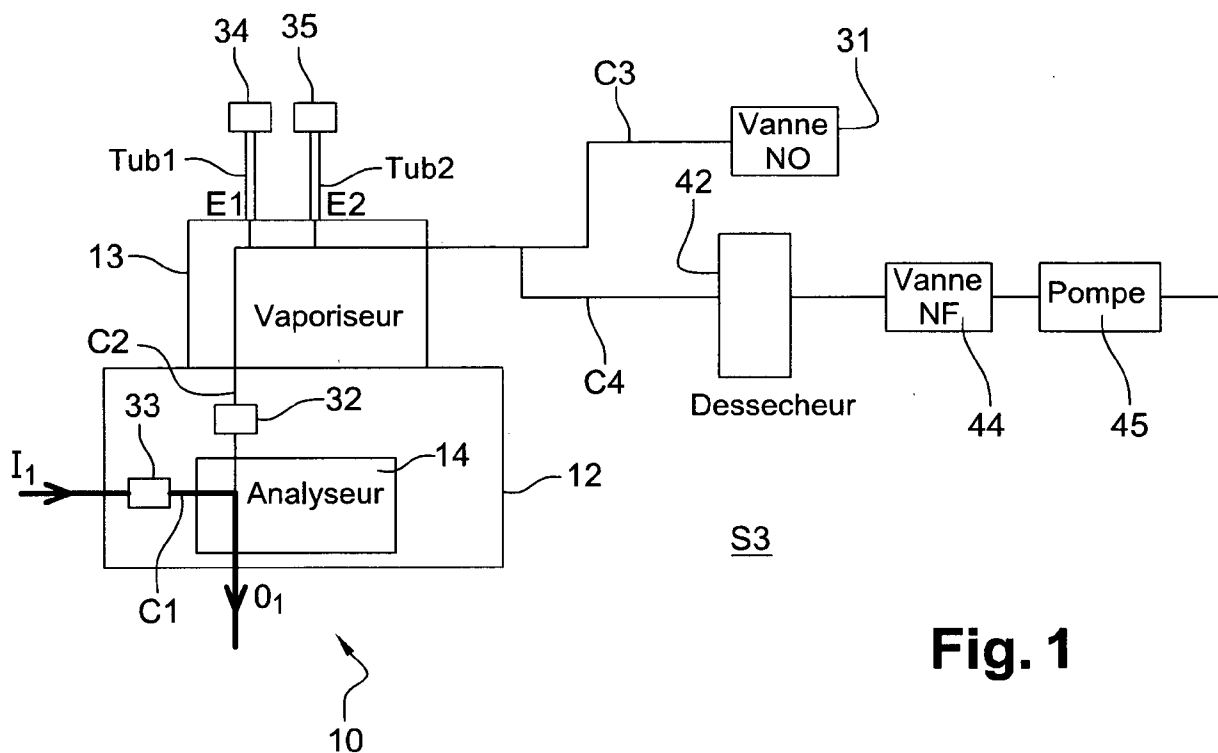
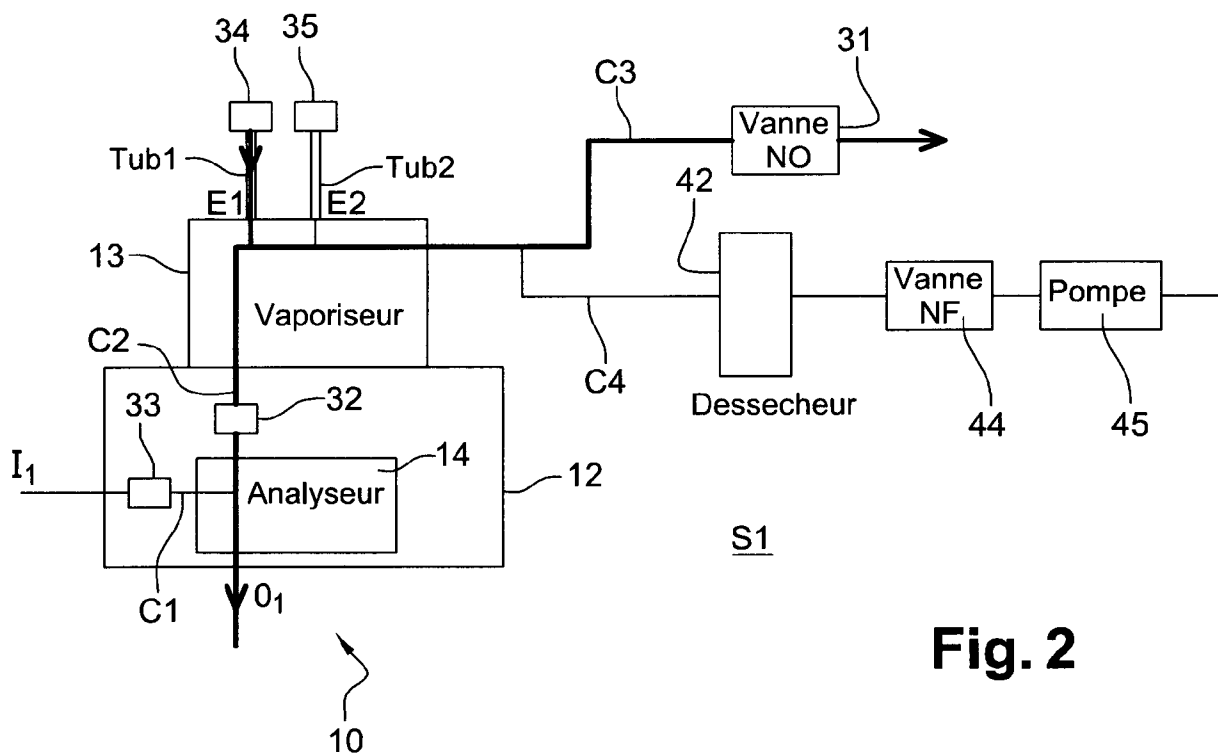
8. Instrument selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'échappement du liquide d'étalonnage vaporisé du circuit de sortie (C3) s'effectue à l'air libre.

5

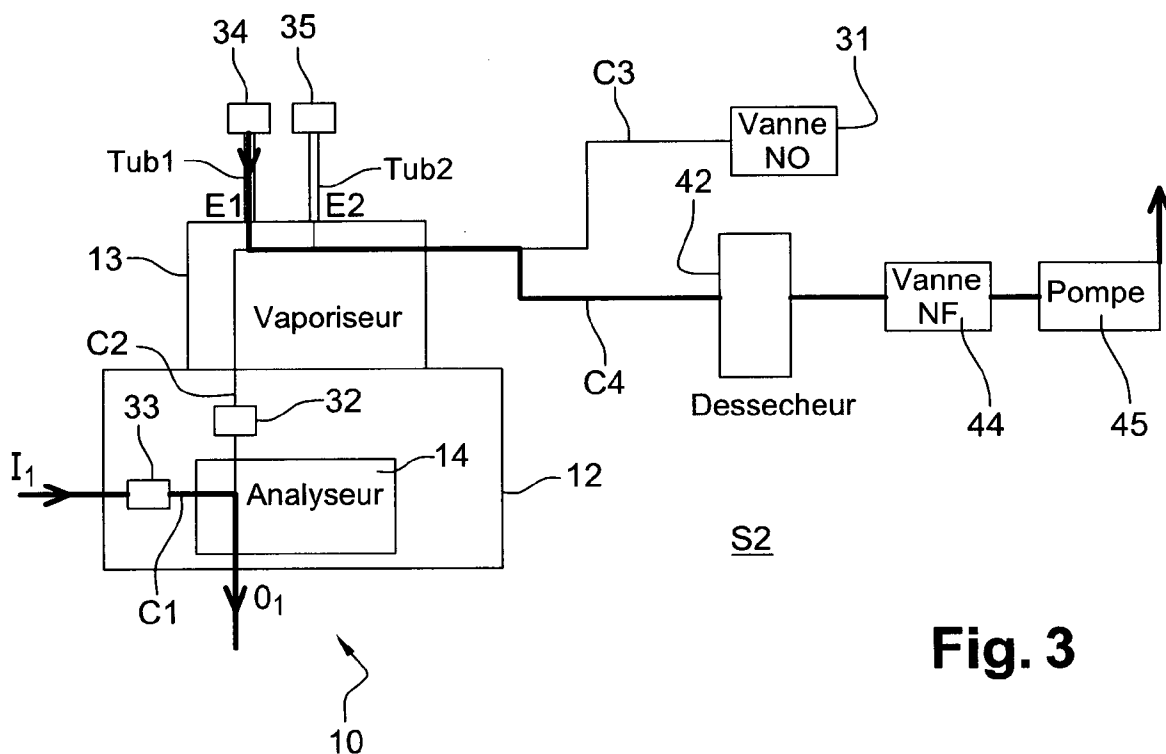
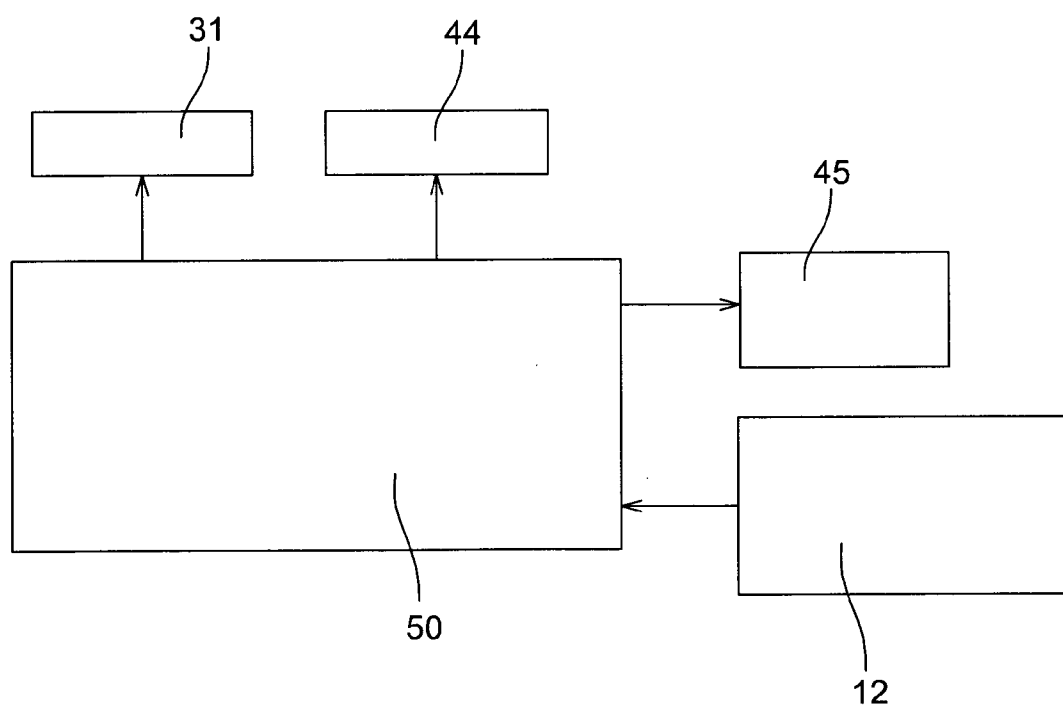
9. Instrument selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comporte deux tubulures (tub1, tub2) d'entrée, chacune étant adaptée pour recevoir un liquide de purge ou un liquide d'étalonnage, ledit vaporiseur comportant deux entrées (E1, E2) connectée respectivement à l'une
10 desdites tubulures d'entrée (Tub1, Tub2).

10. Instrument selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comporte des moyens logiciels pour assurer le pilotage à distance ou automatique desdits moyens pour établir sélectivement lesdits premier et
15 deuxième états.

1/2

**Fig. 1****Fig. 2**

2 / 2

**Fig. 3****Fig. 4**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/052637A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N33/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AEMISEGGER F; STURM P; GRAF P; SODEMANN H; PFAHL S; KNOHL A; AND H WERNLI: "Measuring variations of 180 and 2H in atmospheric water vapour using laser spectroscopy: an instrument characterisation study", ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES DISCUSSIONS, vol. 5, 15 February 2012 (2012-02-15), pages 1597-1655, XP002722398, DOI: 10.5194/amtd-5-1597-2012 page 1600, paragraph 2.2 - page 1605; figures 1a, 1b ----- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2014

Date of mailing of the international search report

30/04/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Martin, Hazel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/052637

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WEN ET AL: "Continuous measurement of water vapor D/H and $<^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios in the atmosphere", JOURNAL OF HYDROLOGY, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 349, no. 3-4, 4 January 2008 (2008-01-04), pages 489-500, XP022427641, ISSN: 0022-1694, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2007.11.021 page 491 - page 492; figure 1</p> <p>-----</p>	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/052637

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01N33/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) G01N		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	AEMISEGGER F; STURM P; GRAF P; SODEMANN H; PFAHL S; KNOHL A; AND H WERNLI: "Measuring variations of 180 and 2H in atmospheric water vapour using laser spectroscopy: an instrument characterisation study", ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES DISCUSSIONS, vol. 5, 15 février 2012 (2012-02-15), pages 1597-1655, XP002722398, DOI: 10.5194/amtd-5-1597-2012 page 1600, alinéa 2.2 - page 1605; figures 1a, 1b <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> ----- -/-- </div>	1-10
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> ☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> ☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">27 mars 2014</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">30/04/2014</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Martin, Hazel</div>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WEN ET AL: "Continuous measurement of water vapor D/H and $<18>0/<16>0$ isotope ratios in the atmosphere", JOURNAL OF HYDROLOGY, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 349, no. 3-4, 4 janvier 2008 (2008-01-04), pages 489-500, XP022427641, ISSN: 0022-1694, DOI: 10.1016/J.JHYDROL.2007.11.021 page 491 - page 492; figure 1 -----</p>	1-10