

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.03.98.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.10.99 Bulletin 99/39.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SCHLUMBERGER INDUSTRIES SA
Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : DOMINGUEZ DIDIER et GRASDEPOT
FRANCOIS.

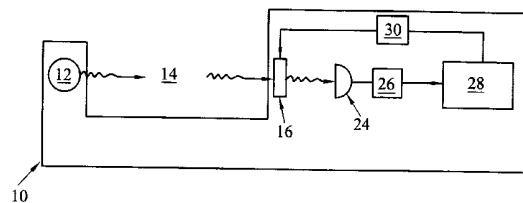
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SCHLUMBERGER INDUSTRIES.

⑤④ PROCÉDE D'ÉTALONNAGE EN LONGUEUR D'ONDE D'UN DISPOSITIF DE FILTRAGE D'UN RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé d'étalonnage en longueur d'onde d'un dispositif de filtrage (16) d'un rayonnement électromagnétique qui est inclus dans un appareil (1) ; 32) mesurant la transmission spectrale d'un milieu de propagation externe audit appareil et dans lequel milieu ledit rayonnement se propage, ledit dispositif de filtrage présentant une transmission spectrale accordable sur une gamme de longueurs d'onde dudit rayonnement en fonction de la valeur d'un paramètre physique, caractérisé en ce que ledit procédé consiste à :

- sélectionner au moins une raie gazeuse d'absorption qui soit toujours présente à l'état naturel dans le milieu de propagation et dont la longueur d'onde correspondante soit incluse dans ladite gamme de longueurs d'onde d'accordabilité du dispositif de filtrage,
- et étalonner le dispositif de filtrage par rapport à ladite au moins une raie gazeuse d'absorption qui sert de référence naturelle.



L'invention est relative à un procédé d'étalonnage en longueur d'onde d'un dispositif de filtrage d'un rayonnement électromagnétique qui est inclus dans un appareil mesurant la transmission spectrale d'un milieu de propagation externe audit appareil et dans lequel milieu ledit rayonnement se propage.

5

On connaît des appareils tels que des analyseurs de gaz, des appareils de mesure du pouvoir calorifique de gaz ou encore par exemple des capteurs de gaz qui comprennent :

- au moins une source de rayonnement,

10 - un dispositif de filtrage qui présente une transmission spectrale accordable sur une gamme de longueurs d'onde dudit rayonnement en fonction de la valeur d'un paramètre physique,

- un dispositif de détection du rayonnement émis par la source, la source de rayonnement et ledit dispositif de détection étant séparés par ledit milieu de propagation.

15 Une des caractéristiques d'un dispositif de filtrage accordable est la relation qui existe entre la valeur V du paramètre physique appliqué audit dispositif et la longueur d'onde centrale λ_{\max} correspondant au maximum de la transmittance du dispositif de filtrage.

La relation $\lambda_{\max}(V)$ peut être déterminée, par exemple, au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier, en mesurant la transmittance du dispositif de filtrage pour
20 différentes valeurs V du paramètre physique appliqué audit dispositif et en identifiant les valeurs correspondantes de la longueur d'onde centrale pour lesquelles la transmittance du dispositif de filtrage est maximale.

La figure 1 représente la transmission spectrale T en longueur d'onde d'un dispositif de filtrage accordé sur plusieurs longueurs d'onde centrales obtenues pour des valeurs
25 V_1, V_2 du paramètre physique.

Cette opération d'étalonnage en longueur d'onde est généralement réalisée en laboratoire et l'étalonnage dépend alors des caractéristiques internes du spectromètre.

Ensuite, l'appareil est installé sur le terrain.

30 Au cours de l'utilisation de l'appareil et donc du dispositif de filtrage, il a été constaté que la relation $\lambda_{\max}(V)$ entre la longueur d'onde centrale pour laquelle la transmittance du dispositif de filtrage est maximale et la valeur de contrôle V du dispositif de filtrage pouvait changer.

Un tel changement peut s'expliquer par exemple par le fait que le dispositif de filtrage est soumis au cours de son utilisation à une température différente de celle qui régnait
35 lors de son étalonnage.

Un tel changement peut également provenir d'un vieillissement du ou des matériaux constituant le dispositif de filtrage.

Après avoir effectué cette constatation, il ne reste plus qu'à extraire l'appareil de son site d'installation, à procéder à un nouvel étalonnage du dispositif de filtrage en laboratoire, comme décrit précédemment, et à réinstaller sur site l'appareil avec le dispositif de filtrage réétalonné.

5 Il serait par conséquent intéressant de trouver un procédé d'étalonnage en longueur d'onde qui résolve au moins un des deux problèmes suivants : effectuer un étalonnage en laboratoire sans avoir à recourir à un spectromètre à transformée de Fourier ou effectuer l'étalonnage sans avoir à retirer l'appareil du site d'installation.

La présente invention propose à cet effet un procédé d'étalonnage en longueur d'onde
10 d'un dispositif de filtrage d'un rayonnement électromagnétique qui est inclus dans un appareil mesurant la transmission spectrale d'un milieu de propagation externe audit appareil et dans lequel milieu ledit rayonnement se propage, ledit dispositif de filtrage présentant une transmission spectrale accordable sur une gamme de longueurs d'onde dudit rayonnement en fonction de la valeur d'un paramètre physique, caractérisé en ce
15 que ledit procédé consiste à :

- sélectionner au moins une raie gazeuse d'absorption qui soit toujours présente à l'état naturel dans le milieu de propagation et dont la longueur d'onde correspondante soit incluse dans ladite gamme de longueurs d'onde d'accordabilité du dispositif de filtrage,
- et étalonner le dispositif de filtrage par rapport à ladite au moins une raie gazeuse
20 d'absorption qui sert de référence naturelle.

Ce procédé est particulièrement simple à mettre en oeuvre puisqu'il ne nécessite pas de modifier l'appareil dans lequel est inclus le dispositif de filtrage en y incluant artificiellement par exemple une cellule contenant un gaz de référence.

Préférentiellement, ladite au moins une raie gazeuse d'absorption est d'une largeur
25 spectrale inférieure ou égale à celle du dispositif de filtrage et est suffisamment intense pour ne pas être masquée par d'autres raies gazeuses.

Un tel procédé peut donc être avantageusement utilisé pour l'étalonnage du dispositif de filtrage lorsque l'appareil dans lequel il est inclus est installé sur son site d'utilisation.

Ainsi, grâce à ce procédé il n'est plus nécessaire de ramener l'appareil en laboratoire
30 pour procéder à son étalonnage puisque la raie gazeuse d'absorption servant de référence est présente naturellement dans le milieu de propagation.

Le milieu de propagation peut être par exemple l'atmosphère et l'appareil, un capteur de monoxyde de carbone utilisant la(es) raie(s) du dioxyde de carbone présente(s) dans l'atmosphère comme référence(s) naturelle(s).

35 De préférence, l'appareil comprend en outre :

- au moins une source du rayonnement électromagnétique et

- un dispositif de détection du rayonnement émis par la source, ladite source et ledit dispositif de détection étant séparés par le milieu de propagation.

Il est également possible qu'un volume de gaz dont on souhaite mesurer la transmission spectrale soit interposé entre la source et le dispositif de détection et que ce volume de gaz contienne des raies gazeuses d'absorption pouvant servir de références naturelles conformément au procédé selon l'invention.

Dans ce cas le volume de gaz interposé tient lieu de milieu de propagation au sens de l'invention.

Si le volume de gaz interposé n'occupe pas tout le volume entre la source et le dispositif de détection il est alors également possible de choisir entre les raies gazeuses naturelles du volume de gaz et les raies gazeuses naturelles présentes dans le volume restant non occupé entre ladite source et ledit dispositif celles que l'on souhaite utiliser.

Ce procédé peut également s'appliquer en laboratoire pour étalonner le dispositif de filtrage avant sa première mise en service sans avoir à recourir à un spectromètre à transformée de Fourier.

Plus particulièrement, le procédé selon l'invention consiste successivement à :

- faire varier le paramètre physique appliqué au dispositif de filtrage pour faire coïncider le maximum de la transmission spectrale dudit dispositif de filtrage avec la longueur d'onde de la raie gazeuse de référence,
- en déduire le(s) coefficient(s) de la loi qui régit l'accordabilité du dispositif de filtrage en longueur d'onde, l'allure générale de ladite loi étant préalablement connue,
- déterminer à partir de cette loi d'autres valeurs du paramètre physique correspondant chacune à une longueur d'onde sur laquelle est accordée la transmission spectrale du dispositif de filtrage lors de son utilisation.

Il est possible par exemple de sélectionner sur ladite gamme de longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique la raie gazeuse d'absorption qui présente la plus forte intensité par rapport aux autres raies gazeuses d'absorption.

Lors de l'étalonnage du dispositif de filtrage, l'identification de cette raie gazeuse est aisée puisqu'elle correspond à l'absorption maximale sur la gamme de longueurs d'onde.

Il est également avantageux de sélectionner sur ladite gamme de longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique deux raies gazeuses d'absorption au lieu d'une seule pour garantir une plus grande fiabilité de l'étalonnage.

Préférentiellement, le rayonnement électromagnétique est du type infra-rouge.

L'une des raies gazeuses d'absorption est par exemple celle du méthane à 1,666 microns.

Il peut être également intéressant de sélectionner la raie d'absorption du méthane à 1,791 microns, ce en fonction de la gamme de longueurs d'onde envisagées et de l'étendue d'accordabilité du dispositif de filtrage.

Préférentiellement, le procédé consiste à appliquer au dispositif de filtrage comme paramètre physique un champ électrique sous la forme d'une tension électrique mais il pourrait également s'agir d'un champ magnétique.

Selon d'autres caractéristiques :

- 5 - le dispositif de filtrage est un interféromètre de Fabry-Perot,
- l'interféromètre de Fabry-Perot est un interféromètre court,
- l'interféromètre de Fabry-Perot est un interféromètre micro-usiné,
- l'appareil est un analyseur de gaz,
- l'appareil est un appareil de mesure du pouvoir calorifique du gaz,
- 10 - l'appareil est un capteur de gaz.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description qui va suivre donnée à titre d'exemple non limitatif, et faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- 15 - la figure 1 a déjà été décrite,
- la figure 2 représente schématiquement les différents éléments constituant un capteur de gaz,
- les figures 3a et 3b représentent deux positions successives d'un dispositif de filtrage accordable électriquement pour deux valeurs de tension différentes,
- 20 - la figure 4 représente schématiquement les différents éléments constituant un capteur de gaz dans une application différente de celle du capteur représenté à la figure 2,
- la figure 5 donne l'allure des raies gazeuses d'absorption du méthane,
- les figures 6 et 7 fournissent respectivement l'intensité I (en $\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}$) des spectres de rotation-vibration des molécules d'eau et de dioxyde de carbone en fonction du nombre
- 25 d'onde (cm^{-1}).

Un appareil de détermination de la concentration d'un gaz, tel que par exemple un capteur de monoxyde de carbone, est représenté sur la figure 2 et désigné par la référence générale notée 10.

- 30 Cet appareil comprend une source 12 d'émission d'un rayonnement électromagnétique qui est préférentiellement un rayonnement situé dans l'infra-rouge. Ce rayonnement est émis à travers un milieu de propagation 14 extérieur à l'appareil et qui est par exemple l'atmosphère.

Toutefois, un rayonnement situé dans le visible, ou dans l'ultra-violet ou bien dans le

- 35 domaine des hyperfréquences ou encore dans le domaine des rayons X pourrait également convenir.

La source de rayonnement infra-rouge 12 est par exemple une source à large bande constituée d'un filament de tungstène et émet un rayonnement dont les longueurs d'onde sont comprises entre 0,8 et 20 μ m.

5 L'appareil 10 comprend un dispositif de filtrage 16 du rayonnement qui est émis par la source 12 et qui s'est propagé dans le milieu 14.

Ce dispositif pourrait également être placé directement devant la source 12 sans que cela ne modifie le fonctionnement de l'appareil.

Le dispositif de filtrage 16 est par exemple un interféromètre de Fabry-Pérot court (l'ordre de l'interféromètre étant par exemple de 10).

10 Ce dispositif de filtrage peut être réalisé en silicium et fabriqué par des techniques de micro-usinage connues.

Un tel dispositif de filtrage est par exemple décrit dans les documents EP 0 608 049 et EP 0 219 359.

15 Comme représenté sur les figures 3a et 3b, le dispositif de filtrage 16 est constitué d'une électrode fixe 18 formant un support et d'une électrode mobile 20 séparées l'une de l'autre d'une distance déterminée e_0 correspondant à une position dans laquelle l'électrode mobile n'est pas déformée.

20 Dans cette position dite de repos le rayonnement indiqué par la flèche repérée par la lettre R sur la figure 3a est filtré pour la longueur d'onde λ_0 qui est égale à $2e_0$ (et pour les harmoniques de cette longueur d'onde).

Le dispositif de filtrage 16 présente une transmission spectrale T (représentée à la figure 1) qui est accordable sur une gamme de longueurs d'onde du rayonnement infra-rouge en fonction de la valeur d'un paramètre physique qui est par exemple un champ électromagnétique, c'est-à-dire qu'il est possible de faire coïncider le maximum de transmittance du dispositif de filtrage avec différentes longueurs d'onde incluses dans
25 ladite gamme en faisant varier le champ électromagnétique appliqué audit dispositif de filtrage.

Le champ électromagnétique est plus précisément un champ électrique créé par une source de tension 22.

30 Cependant, il pourrait également s'agir d'un champ magnétique. Un aimant, par exemple, peut être fixé sur l'électrode fixe, et une bobine peut être déposée sur l'électrode mobile (ou l'inverse). Un courant circulant dans la bobine permet de rapprocher l'électrode mobile de l'électrode fixe et donc de déplacer la longueur d'onde sur laquelle est accordée le dispositif de filtrage.

35 Le paramètre physique pourrait également être la température. Dans ce cas, les électrodes mobile et fixe pourraient être séparées par une cale réalisée dans un matériau à fort coefficient de dilatation thermique qui, sous l'effet d'une variation de température,

induirait une variation de la distance entre les électrodes et donc une accordabilité du dispositif de filtrage sur une longueur d'onde particulière.

La source de tension 22 est reliée aux électrodes mobile et fixe et, lorsqu'une tension est appliquée (Fig.3b), l'électrode mobile se déforme et se rapproche de l'électrode fixe. La distance entre les électrodes se réduit à e_1 ($e_1 < e_0$) et, le rayonnement est alors filtré pour la longueur d'onde λ_1 égale à $2e_1$. Ainsi, pour différentes valeurs de tension électrique le dispositif de filtrage s'accorde sur différentes longueurs d'onde.

La gamme de longueurs d'onde s'étend par exemple de 4 à 5 μm .

L'appareil 10 comprend en outre un dispositif de détection 24 du rayonnement qui est partiellement absorbé dans le milieu de propagation 14 et qui est filtré par le dispositif de filtrage 16.

Le dispositif de détection 24 est un détecteur à large bande tel que par exemple un bolomètre, une thermopile ou une photodiode.

L'énergie contenue dans le rayonnement infra-rouge et reçue par le détecteur est transformé en un signal électrique représentatif de ce rayonnement.

Le signal est ensuite amplifié, converti en signal numérique par le convertisseur 26 puis injecté dans un microprocesseur 28.

Un convertisseur numérique-analogique 30 est utilisé pour accorder la transmission spectrale du filtre 16 sur différentes longueurs d'onde.

En première approximation, on peut considérer la transmittance d'un filtre interférentiel comme une gaussienne

$$T_f(V) = T_{\max}(V) \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max}(V))^2}{\sigma(V)}\right)$$

où V est la tension de commande du filtre, λ_{\max} la longueur d'onde du maximum de transmission, et σ sa largeur.

Pour le dispositif de filtrage accordable 16, la longueur d'onde λ_{\max} du maximum de transmission varie avec la tension de commande V suivant la relation:

$$\lambda_{\max} (\lambda_{\max} - \lambda_{\max 0}) + (KV)^2 = 0 \quad [1]$$

où

$\lambda_{\max 0}$ (en μm) est la longueur d'onde du maximum de transmission du dispositif de filtrage à $V=0$ ($=V_0$), et K (en $\mu\text{m}/\text{V}$) une constante dépendant de la construction du dispositif de filtrage.

Le dispositif de filtrage est conçu pour être accordé de 5 μm à 4 μm avec des tensions appliquées de 0 à 20V, ce qui correspond à une valeur de K sensiblement égale à 0,10 $\mu\text{m}/\text{V}$.

L'opération d'étalonnage en longueur d'onde consistant à déterminer initialement (c'est-à-dire avant toute utilisation du dispositif de filtrage 16 et du capteur 10) la relation $\lambda_{max}(V)$ est réalisée en laboratoire au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier, de même que l'opération d'étalonnage en amplitude du capteur, et les données

5 résultant de ces opérations sont mémorisées dans le microprocesseur 28. Le dispositif de filtrage est ensuite monté dans le capteur et ce dernier est installé sur le lieu de son utilisation.

Or, par exemple, lorsque la température à laquelle est soumis le dispositif de filtrage en utilisation est différente de celle régnant autour dudit dispositif de filtrage lors de son

10 étalonnage, il peut se produire une dérive du dispositif de filtrage en longueur d'onde qui se traduit par exemple par une accordabilité du dispositif de filtrage sur les longueurs d'onde égales à 4,9 et 3,8 μm pour les tensions respectives de 0 et 20V au lieu des longueurs d'onde respectives 5 et 4 μm .

Si aucune correction n'est apportée le capteur de gaz perdra de sa précision dans la

15 détermination de la concentration de monoxyde de carbone.

L'invention prévoit d'utiliser au moins une raie d'absorption d'une substance gazeuse présente naturellement dans le volume de gaz à analyser pour étalonner en fréquence le dispositif de filtrage 16 in-situ.

Le procédé selon l'invention consiste à sélectionner sur la gamme de longueurs d'onde

20 s'étendant de 4 à 5 μm une longueur d'onde particulière correspondant à une raie gazeuse d'absorption qui est toujours présente sur cette gamme.

Il ne faudrait effectivement pas choisir une raie d'absorption, comme par exemple celle d'un gaz interférent, qui pourrait disparaître au cours du temps ou consécutivement aux variations de divers paramètres tels que la pression ou la température.

25 Dans le cas présent, le choix d'une raie gazeuse de dioxyde de carbone est particulièrement judicieux car la position des raies gazeuses du CO_2 ne dépend ni de la pression ni de la température et ces raies sont toujours présentes dans l'atmosphère.

Pour d'autres applications (environnement différent, gamme de longueurs d'onde différentes...) il pourrait par exemple être intéressant de sélectionner une raie gazeuse

30 d'absorption de la vapeur d'eau pour des mesures atmosphériques ou une raie gazeuse d'absorption du méthane.

On trouve des raies d'absorption de ces gaz à de nombreuses longueurs d'onde : 1,893 μm (nombre d'onde d'environ 5281 cm^{-1}) ou 1,855 μm (nombre d'onde d'environ 5390 cm^{-1}) pour H_2O (fig. 6), 4,280 μm (nombre d'onde d'environ 2336 cm^{-1}) ou 4,237 μm

35 (nombre d'onde d'environ 2360 cm^{-1}) pour CO_2 (Fig.7).

Préférentiellement, la raie d'absorption sélectionnée doit être fine, c'est-à-dire que sa largeur doit être inférieure ou égale à la largeur spectrale du dispositif de filtrage dans sa

partie formant un pic centré autour de la transmission maximale afin que d'éventuels déplacements de la transmission spectrale dudit dispositif de filtrage puissent être décelés.

5 De préférence, cette raie d'absorption doit en outre être suffisamment intense par rapport aux autres raies gazeuses présentes sur la gamme de longueurs d'onde pour pouvoir être aisément distinguée de celles-ci.

Si la raie sélectionnée risquait d'être masquée par d'autres raies gazeuses celle-ci perdrait tout son intérêt comme référence naturelle pour l'étalonnage. La raie d'absorption du dioxyde de carbone que l'on trouve pour une longueur d'onde de 4,237
10 μm répond aux critères précédemment définis pour cette application et peut donc être utilisée comme référence naturelle.

La largeur spectrale de la raie choisie est voisine de 1nm alors que celle du dispositif de filtrage est voisine de 10nm.

15 Avant toute utilisation du dispositif de filtrage, comme précédemment expliqué, celui-ci est étalonné en longueur d'onde (relation $\lambda (V)$) et le capteur est étalonné en amplitude avec un gaz étalon dont on connaît la composition afin de mémoriser dans le microprocesseur 28 les couples de valeurs tension / longueur d'onde vérifiant la relation [1] et qui correspondent à des points de fonctionnement du dispositif de filtrage au cours de son utilisation.

20 Ces couples mémorisés doivent comprendre le couple $V_i / 4,237 \mu\text{m}$ correspondant au point de fonctionnement du dispositif de filtrage lorsque la transmission spectrale de celui-ci est accordée sur la longueur d'onde 4,237 μm sous une tension électrique égale à V_i .

Il est également possible de ne mémoriser que ce couple $V_i/4,237\mu\text{m}$ lors de
25 l'étalonnage et de calculer et mémoriser ultérieurement les autres couples de valeurs tension/longueur d'onde correspondant à des points de fonctionnement du dispositif de filtrage au cours de son utilisation.

Après avoir utilisé le capteur 10 intégrant le dispositif de filtrage 16, soit après une durée prédéterminée, soit pour une raison particulière, on peut souhaiter étalonner de
30 nouveau le dispositif de filtrage en longueur d'onde. Pour ce faire, on applique par l'intermédiaire du microprocesseur 28 une série de tensions au dispositif de filtrage 16 ce qui a pour effet d'accorder la transmission spectrale de celui-ci sur différentes longueurs d'onde de la gamme [4 ; 5 μm]. On recueille pour chaque tension le signal correspondant en sortie du détecteur 24.

35 Connaissant la tension initiale V_i pour laquelle la transmission spectrale du dispositif de filtrage était accordée sur 4,237 μm , le microprocesseur 28 identifie parmi les signaux

numérisés celui qui a la plus faible intensité pour une position du dispositif de filtrage correspondant à une tension voisine de V_i .

La valeur V_r de la tension pour laquelle ce signal est obtenu est mémorisée en association avec la longueur d'onde de $4,237 \mu\text{m}$ et la dérive du dispositif de filtrage est

5 donnée par la différence $\Delta V = | V_r - V_i |$

Connaissant cette dérive et connaissant les longueurs d'onde λ_{max} sur lesquelles la transmission spectrale du dispositif de filtrage doit être accordée, les nouvelles valeurs V' de la tension pour lesquelles cette accordabilité peut être obtenue sont déduites de la relation $V' = V + \Delta V$.

10 Ce procédé est avantageux car il permet un réétalonnage de la relation $\lambda_{\text{max}}(V)$ du dispositif de filtrage en au moins un point ou une vérification de sa stabilité en longueur d'onde sans démontage du dispositif de filtrage 16 ni du capteur 10.

Le réétalonnage en plusieurs points permet de pouvoir prendre en compte des relations $\lambda(V)$ plus compliquées que celle présentée plus haut.

15 En outre, ce procédé est indépendant de la température et de la pression puisque la raie de référence n'est pas sensible à ces grandeurs.

Dans une autre application illustrée par l'appareil 32 de la figure 4, l'appareil de la figure 2 conserve la même structure que celle décrite précédemment mais une cellule 34 renfermant un échantillon de gaz à analyser est placée dans le milieu de propagation 14 sur le parcours du rayonnement infra-rouge émis par la source 12.

20 Les éléments identiques à ceux de la figure 2 conservent les mêmes références.

Il est possible, soit de conserver comme référence(s) la(es) raie(s) gazeuse(s) d'absorption présente(s) naturellement dans le milieu de propagation (exemple : raies du CO_2 ou de la vapeur d'eau) auquel cas, le procédé d'étalonnage du dispositif de filtrage 25 16 tel que décrit précédemment s'applique de façon analogue, soit de sélectionner une ou plusieurs raies gazeuses d'absorption présentes naturellement dans le gaz de la cellule dont on souhaite mesurer la transmission spectrale et de s'en servir pour étalonner le dispositif de filtrage 16 en longueur d'onde.

30 Cette dernière solution pourrait par exemple consister à sélectionner des raies du méthane dans une cellule renfermant du gaz naturel dont on cherche à mesurer le pouvoir calorifique.

Selon une variante de réalisation, le procédé selon l'invention peut consister à sélectionner deux raies gazeuses d'absorption dont les longueurs d'onde sont situées sur la gamme de longueurs d'onde considérée $[4 ; 5 \mu\text{m}]$ qui sont fines, intenses et toujours 35 présentes sur cette gamme.

Par exemple, les deux raies peuvent être celles du CO_2 à $4,237$ et à $4,280 \mu\text{m}$.

Il est avantageux de sélectionner une deuxième raie gazeuse d'absorption et de l'utiliser pour l'étalonnage du dispositif de filtrage compte tenu du fait que le(s) matériau(x) constitutif(s) dudit dispositif de filtrage peuvent vieillir au cours du temps. Ainsi, le module de Young du matériau peut varier induisant par là même une variation de la constante K précédemment définie.

En utilisant les deux raies gazeuses d'absorption précédentes, les 2 paramètres, λ_{max0} et K caractérisant la relation [1], peuvent être déterminés de la façon suivante :

On recherche les tensions V_1 et V_2 correspondant au premier et au deuxième minimum de la transmittance du dispositif de filtrage 16 ce qui consiste, en fait, à une recherche de minimum local autour de chaque valeur de tension pour laquelle, initialement, le dispositif de filtrage était accordé sur la longueur d'onde de la raie de référence.

A partir des valeurs de V_1 et V_2 ainsi obtenues on peut calculer :

$$\lambda_{max0} = \frac{\lambda_1^2 V_2^2 - \lambda_2^2 V_1^2}{\lambda_1 V_2^2 - \lambda_2 V_1^2} \quad \text{et}$$

15

$$K = \frac{\sqrt{\lambda_1 \left(\frac{\lambda_1^2 V_2^2 - \lambda_2^2 V_1^2}{\lambda_1 V_2^2 - \lambda_2 V_1^2} - \lambda_1 \right)}}{V_1}$$

Les valeurs de tension à appliquer au dispositif de filtrage pour obtenir les longueurs d'ondes souhaitées peuvent alors se calculer à partir de la relation [1] et des coefficients λ_{max0} et K que l'on vient de déterminer.

20 Il convient de noter qu'il peut être intéressant de sélectionner plus de deux raies gazeuses d'absorption, par exemple afin d'améliorer la précision du réétalonnage.

La recherche de ces raies peut être faite en repérant l'ordre dans lequel elles apparaissent lors du premier étalonnage et en les indexant.

25 Le procédé selon l'invention peut également être appliqué à un dispositif de filtrage inclus dans un analyseur d'un mélange de gaz ou dans un appareil de mesure du pouvoir calorifique d'un gaz, tel que par exemple le gaz naturel.

Ce dernier comporte les mêmes éléments 12 à 28 que ceux représentés sur les figures 2, 3a et 3b.

30 La gamme de longueurs d'onde sur laquelle la transmission spectrale du dispositif de filtrage 16 peut s'accorder s'étend par exemple de 1,50 à 1,85 μm .

Dans le gaz naturel, le méthane est un constituant majoritaire toujours présent il est donc particulièrement intéressant de sélectionner une raie d'absorption du méthane comme

référence naturelle pour procéder à l'étalonnage en fréquence du dispositif de filtrage 16 in-situ.

La raie correspondant à 1,666 μm est la plus intense de toutes les raies d'absorption sur la gamme de longueurs d'onde envisagées et elle est suffisamment fine ($\approx 1\text{nm}$) par rapport à la largeur spectrale du dispositif de filtrage 16 ($\approx 10\text{nm}$).

Le procédé d'étalonnage selon l'invention est mis en oeuvre de la même manière qu'indiquée précédemment pour le capteur de CO.

Etant donné que la raie d'absorption à 1,666 μm est la plus intense de toutes les raies sur la gamme [1,50 ; 1,85 μm], il est aisé de détecter le signal minimum en sortie du détecteur 24.

Comme indiqué par les flèches de la figure 5 qui représente la transmittance T en fonction de la longueur d'onde λ , deux raies d'absorption du méthane peuvent être sélectionnées sur la gamme [1,50 ; 1,85 μm], la raie à 1,666 et celle à 1,731 μm .

On obtient ainsi les avantages évoqués précédemment pour le capteur de CO.

A titre d'exemple, le gaz naturel possède la composition suivante :

Méthane	89,5 %
Ethane	5 %
Propane	1 %
Butane	0,6 %
Pentane	0,3 %
Gaz neutres	3,6 %

Plusieurs longueurs d'onde λ_1 à λ_s vont être utilisées pour déterminer la contribution des différents constituants du gaz naturel cités ci-dessus à l'exception des gaz neutres qui n'apportent aucune contribution au pouvoir calorifique.

Ces longueurs d'onde sont telles qu'à chacune d'elles correspond la contribution de plusieurs constituants combustibles.

En appliquant une tension V de valeur déterminée par exemple égale à 20V au dispositif de filtrage 16 celui-ci s'accorde sur la longueur d'onde λ_1 et le détecteur 24 fournit un signal électrique correspondant à $S_1(V)$:

$$S_1(V) = \int_{\lambda} E(\lambda) \theta_{\text{gaz}}(\lambda, x_i) \theta_f(\lambda, V) S_d(\lambda) d\lambda$$

où E (λ) désigne l'intensité lumineuse émise par la source 12,

$\theta_{\text{gaz}}(\lambda, x_i) = \exp(-L \sum_i \alpha_i(\lambda) \cdot x_i)$ désigne la réponse spectrale due à tous les constituants

combustibles gazeux présents à cette longueur d'onde,

L désignant la longueur du trajet optique dans le gaz,

x_i représentant le nombre de moles du constituant combustible i par unité de volume à la pression P et à la température T ,

α_i désignant le coefficient d'absorption du constituant combustible i , et dépendant de la longueur d'onde, de la pression et de la température,

- 5 $\theta_f(\lambda, V)$ représentant la transmission optique due au dispositif de filtrage 16 et S_d représentant la réponse spectrale du détecteur.

En accordant le dispositif de filtrage 16 sur les différentes longueurs d'onde λ_1 à λ_5 pour différentes valeurs de tension V_1 à V_5 on mesure les valeurs $S_1(V_1)$ à $S_5(V_5)$.

- L'absorbance A se définit comme suit $A(V) = \text{Ln}(1/S(V))$, où Ln désigne la fonction
10 logarithme népérien, et l'on obtient le système suivant de cinq équations :

$$A_1(V_1) = a_{11}x_1 + a_{21}x_2 + \dots + a_{51}x_5$$

$$A_2(V_2) = a_{12}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{52}x_5$$

.....

$$A_5(V_5) = a_{15}x_1 + a_{25}x_2 + \dots + a_{55}x_5$$

- 15 où les termes a_{ij} dépendent du constituant i et de l'appareil 10.

Avant de mettre en oeuvre l'invention sur un gaz naturel de composition non connue on procède à une étape d'étalonnage préalable en laboratoire en injectant dans l'appareil 10 plusieurs gaz avec des constituants de nombres de moles par unité de volume x_i connues à T et P données.

- 20 L'étape d'étalonnage en longueur d'onde du dispositif de filtrage effectuée en laboratoire est habituellement réalisée au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le procédé selon l'invention permet d'effectuer cet étalonnage sans avoir à recourir à un spectromètre, en utilisant uniquement par exemple les deux raies du méthane à 1,666 et

- 25 à 1,791 μm .

Pour ce faire on injecte un premier mélange connu de gaz dans l'appareil 10 et l'on fait varier la tension V appliquée au dispositif de filtrage 16 pour faire coïncider le maximum de transmission dudit dispositif de filtrage avec les longueurs d'onde des raies de référence du méthane précitées.

- 30 Dès que les valeurs V_a et V_b de la tension pour lesquelles la transmission spectrale du dispositif de filtrage est accordée sur les longueurs d'onde 1,666 et 1,791 μm sont obtenues, les paramètres K et $\lambda_{\text{max}0}(V)$ sont déterminés de la manière déjà indiquée plus haut et la relation $\lambda_{\text{max}}(V)$ est donc parfaitement connue.

Connaissant cette relation $\lambda_{\text{max}}(V)$ qui s'écrit sous la forme

- 35 $\lambda_{\text{max}}(V) (\lambda_{\text{max}}(V) - \lambda_{\text{max}0}) + (KV)^2 = 0$

ainsi que les longueurs d'onde λ_i ($i = 1, \dots, 5$), on en déduit facilement les tensions V_i ($i = 1, \dots, 5$) correspondant respectivement aux positions du dispositif de filtrage 16 pour

lesquelles le maximum de transmission dudit dispositif de filtrage coïncide avec les longueurs d'onde λ_i .

Les valeurs K , $\lambda_{\max 0}$ et les couples $V_a / 1, 666 \mu\text{m}$, $V_b / 1, 791 \mu\text{m}$ et V_i / λ_i sont mémorisés dans le microprocesseur 28 de la figure 4.

- 5 Les tensions V_i ($i = 1, \dots, 5$) ainsi obtenues sont successivement appliquées au dispositif de filtrage pour que sa transmission spectrale s'accorde sur les longueurs d'onde λ_i ($i = 1, \dots, 5$) et pour chaque couple V_i / λ_i , le détecteur fournit une valeur $S_{ii}(V_i)$.

Ainsi, on obtient un système de cinq équations :

$$A_{11}(V_1) = a_{11}x_1 + \dots + a_{51}x_5$$

10 ...

$$A_{51}(V_5) = a_{15}x_1 + \dots + a_{55}x_5$$

où les x_i ($i = 1, \dots, 5$) sont connues et où les termes a_{ij} sont les inconnues.

En injectant dans l'appareil 10 quatre autres mélanges de gaz connus on obtient ainsi vingt équations supplémentaires avec les mêmes termes a_{ij} que précédemment.

- 15 Ceci permet alors de calculer par une méthode mathématique connue, telle que par exemple une méthode de résolution d'équations linéaires, les coefficients a_{ij} qui sont définis comme suit :

$$[A_j] = [a_{ij}] [x_i]$$

$k = 1, \dots, 5 \qquad k = 1, \dots, 5$

- 20 où les indices k identifient le mélange de gaz connu concerné.

Il convient de noter, à titre de variante, que l'on peut effectuer une mesure de référence en choisissant une longueur d'onde à laquelle ne correspond la contribution d'aucun constituant du mélange de gaz et la tension correspondante se déduit de la relation $\lambda_{\max}(V)$ citée plus haut.

- 25 On applique cette tension au dispositif de filtrage et l'on recueille en sortie de détecteur la valeur S_{ref} , puis on fait le rapport de chacune des valeurs $S_{ij}(V_i)$ avec cette valeur S_{ref} . Ce rapport $S_{ij}(V_i) / S_{\text{ref}}$ est ensuite utilisé à la place de la valeur $S_{ij}(V_i)$ dans l'exposé précédent et ceci permet d'éliminer les dérives de l'appareil 10.

- 30 En inversant par une méthode mathématique d'inversion classique la matrice $[a_{ij}]$, on se ramène à un système d'équations

$$[x_i] = [a_{ij}]^{-1} [A_j] = [b_{ij}] [A_j]$$

$x = 1, \dots, 5 \quad i = 1, \dots, 5 \quad i = 1, \dots, 5 \quad i = 1, \dots, 5 \quad i = 1, \dots, 5$
 $j = 1, \dots, 5 \quad j = 1, \dots, 5$

- 35 Ainsi, les valeurs x_i s'écrivent $x_i = \sum_{j=1, \dots, 5} b_{ij} A_j(V)$,

Il suffit de mémoriser dans la mémoire du microprocesseur 28 les données b_{ij} calculées lors de l'étalonnage, et lorsque l'on a affaire à un gaz naturel de composition et donc de pouvoir calorifique non connus, les différentes valeurs $A_j(V)$ sont mesurées pour

différentes longueurs d'onde du filtre obtenues pour les valeurs de tensions correspondantes et les termes x_i s'en déduisent facilement.

Le pouvoir calorifique $H(P,T)$ du gaz s'écrit $\sum_{i=1, \dots, 5} x_i H_i$ où H_i représente le pouvoir

5 calorifique du constituant i en Joules par mole.

Par conséquent, dès que les termes x_i sont déterminés, le pouvoir calorifique $H(P,T)$ est obtenu directement.

Revendications

1. Procédé d'étalonnage en longueur d'onde d'un dispositif de filtrage (16) d'un rayonnement électromagnétique qui est inclus dans un appareil (10 ; 32) mesurant la transmission spectrale d'un milieu de propagation externe audit appareil et dans lequel milieu ledit rayonnement se propage, ledit dispositif de filtrage présentant une transmission spectrale accordable sur une gamme de longueurs d'onde dudit rayonnement en fonction de la valeur d'un paramètre physique, caractérisé en ce que ledit procédé consiste à:
- 5
- 10 - sélectionner au moins une raie gazeuse d'absorption qui soit toujours présente à l'état naturel dans le milieu de propagation et dont la longueur d'onde correspondante soit incluse dans ladite gamme de longueurs d'onde d'accordabilité du dispositif de filtrage, - et étalonner le dispositif de filtrage par rapport à ladite au moins une raie gazeuse d'absorption qui sert de référence naturelle.
- 15
2. Procédé selon la revendication 1, consistant à sélectionner ladite au moins une raie gazeuse d'absorption qui soit, d'une part, d'une largeur spectrale inférieure ou égale à celle du dispositif de filtrage et, d'autre part, suffisamment intense pour ne pas être masquée par d'autres raies gazeuses.
- 20
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, consistant successivement à:
- faire varier le paramètre physique appliqué au dispositif de filtrage (16) pour faire coïncider le maximum de la transmission spectrale dudit dispositif de filtrage avec la longueur d'onde de la raie gazeuse de référence,
- 25 - en déduire le(s) coefficient(s) de la loi qui régit l'accordabilité du dispositif de filtrage (16) en longueur d'onde, l'allure générale de ladite loi étant préalablement connue, - déterminer à partir de cette loi d'autres valeurs du paramètre physique correspondant chacune à une longueur d'onde sur laquelle est accordée la transmission spectrale du dispositif de filtrage lors de son utilisation.
- 30
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, consistant à étalonner le dispositif de filtrage (16) lorsque l'appareil est installé sur son site d'utilisation.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 selon lequel l'appareil comprend en outre:
- 35 - au moins une source (12) du rayonnement électromagnétique et

- un dispositif de détection (24) du rayonnement émis par la source, ladite source et ledit dispositif de détection (24) étant séparés par le milieu de propagation.
- 5 6. Procédé selon la revendication 5, consistant à interposer un volume de gaz dont on souhaite mesurer la transmission spectrale entre la source (12) et le dispositif de détection (24).
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6, consistant à sélectionner sur ladite gamme de longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique la raie gazeuse d'absorption qui présente la plus forte intensité par rapport aux autres raies gazeuses d'absorption.
- 15 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, consistant à sélectionner sur ladite gamme de longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique deux raies gazeuses d'absorption.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, selon lequel le rayonnement électromagnétique est du type infra-rouge.
- 20 10. Procédé selon la revendication 9, selon lequel l'une des raies gazeuses d'absorption est celle du méthane à 1,666 microns.
- 25 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, selon lequel l'une des raies gazeuses d'absorption est celle du méthane à 1,791 microns.
- 30 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, consistant à appliquer au dispositif de filtrage comme paramètre physique un champ électrique sous la forme d'une tension électrique.
- 30 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, selon lequel le dispositif de filtrage est un interféromètre de Fabry-Perot (16).
- 35 14. Procédé selon la revendication 13, selon lequel l'interféromètre de Fabry-Perot (16) est un interféromètre court .
- 35 15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, selon lequel l'interféromètre de Fabry-Perot (16) est un interféromètre micro-usiné.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, selon lequel l'appareil est un analyseur de gaz (10 ; 32) .
17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, selon lequel l'appareil est un appareil
5 de mesure du pouvoir calorifique du gaz (10 ; 32).
18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, selon lequel l'appareil est un capteur de gaz (10 ; 32).

1 / 3

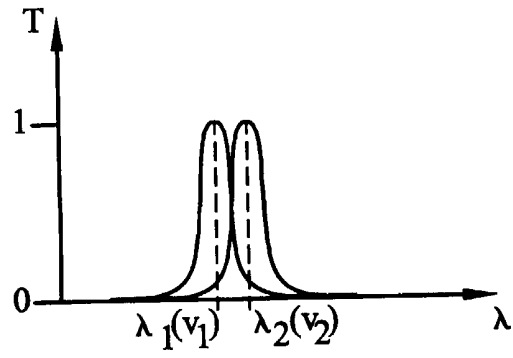


FIG. 1

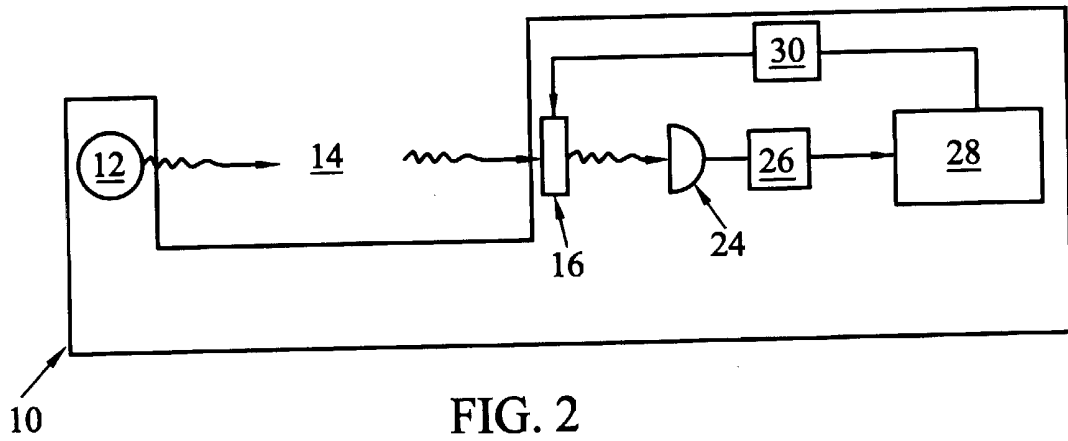


FIG. 2

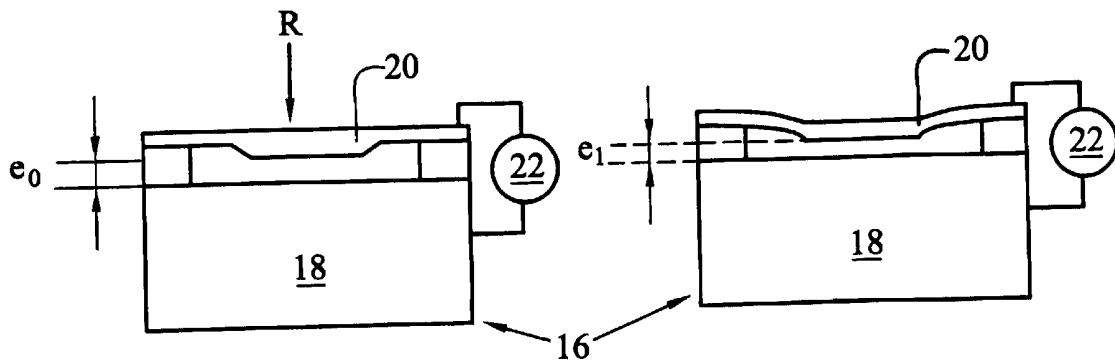


FIG. 3a

FIG. 3b

2 / 3

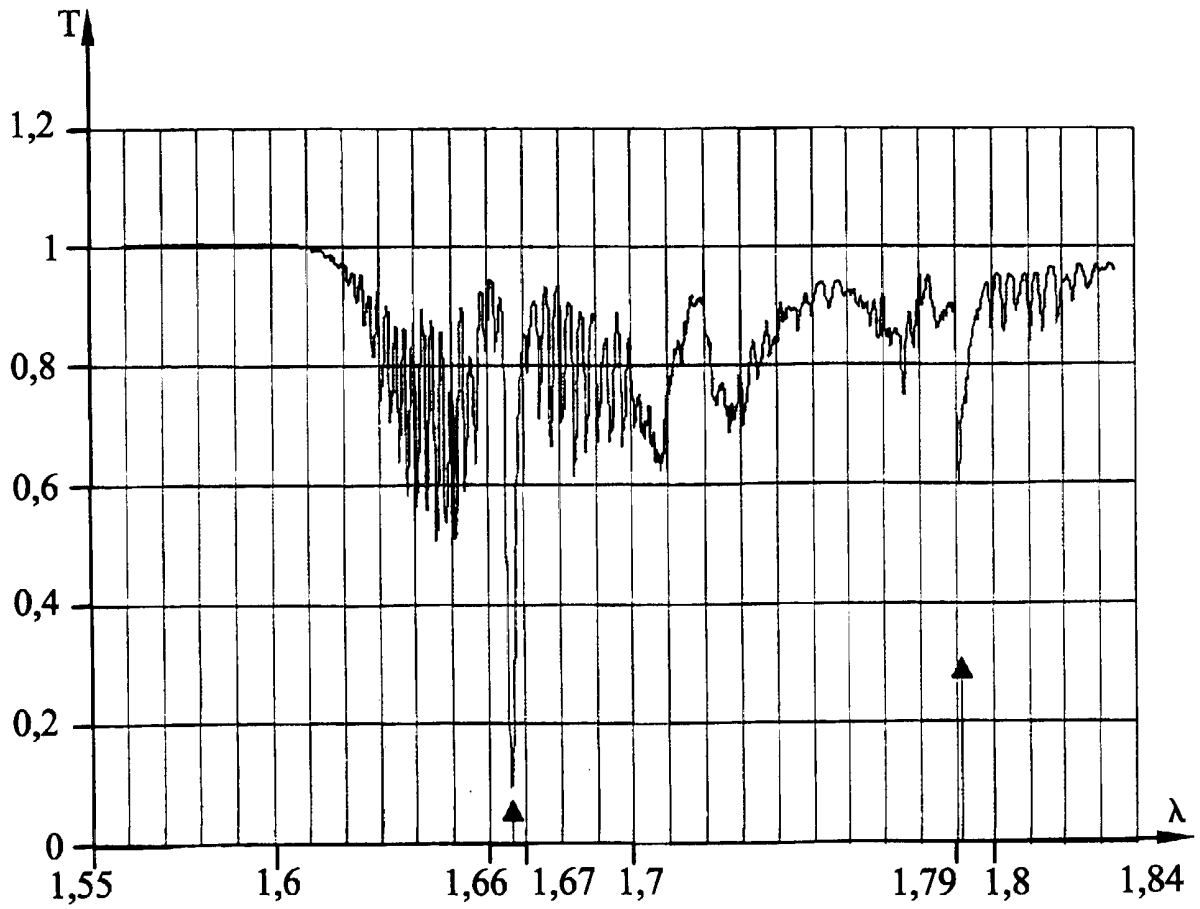
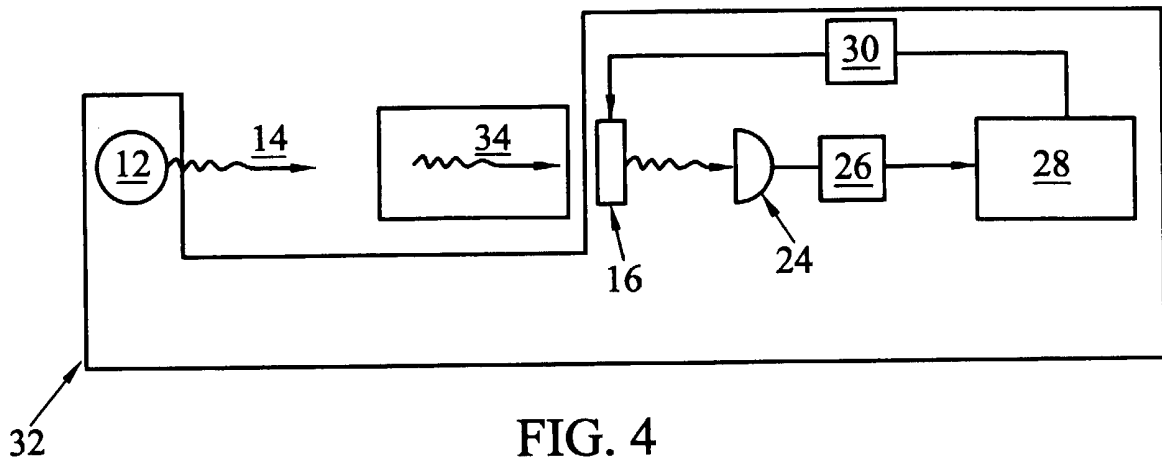


FIG. 5

3 / 3

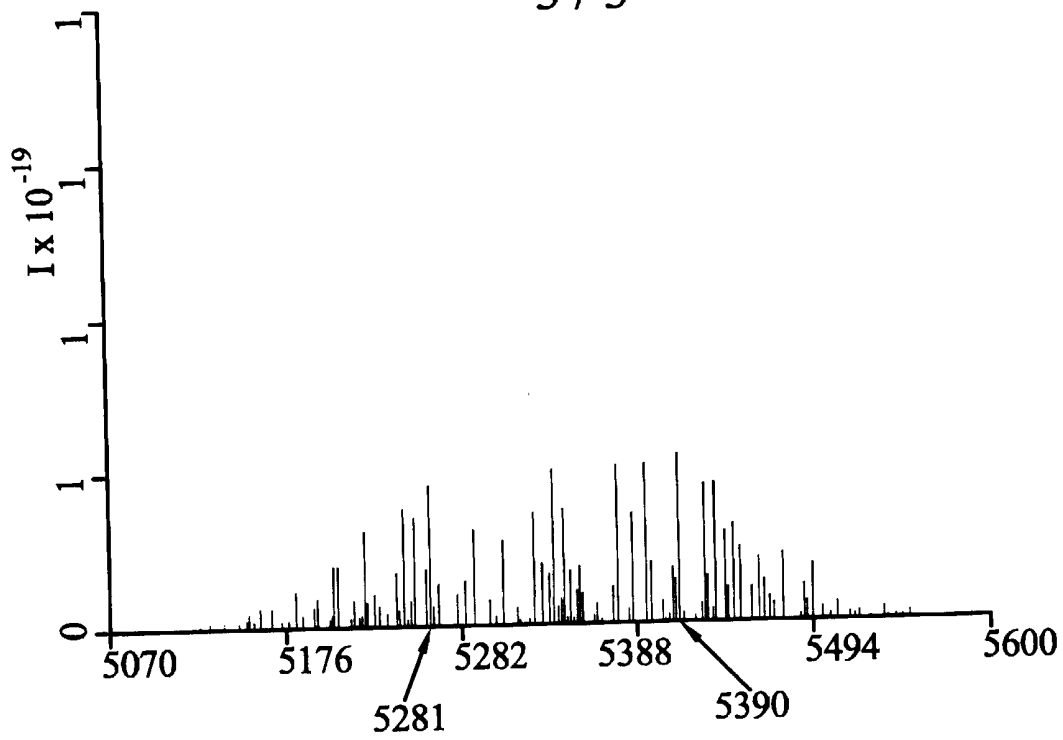


FIG. 6

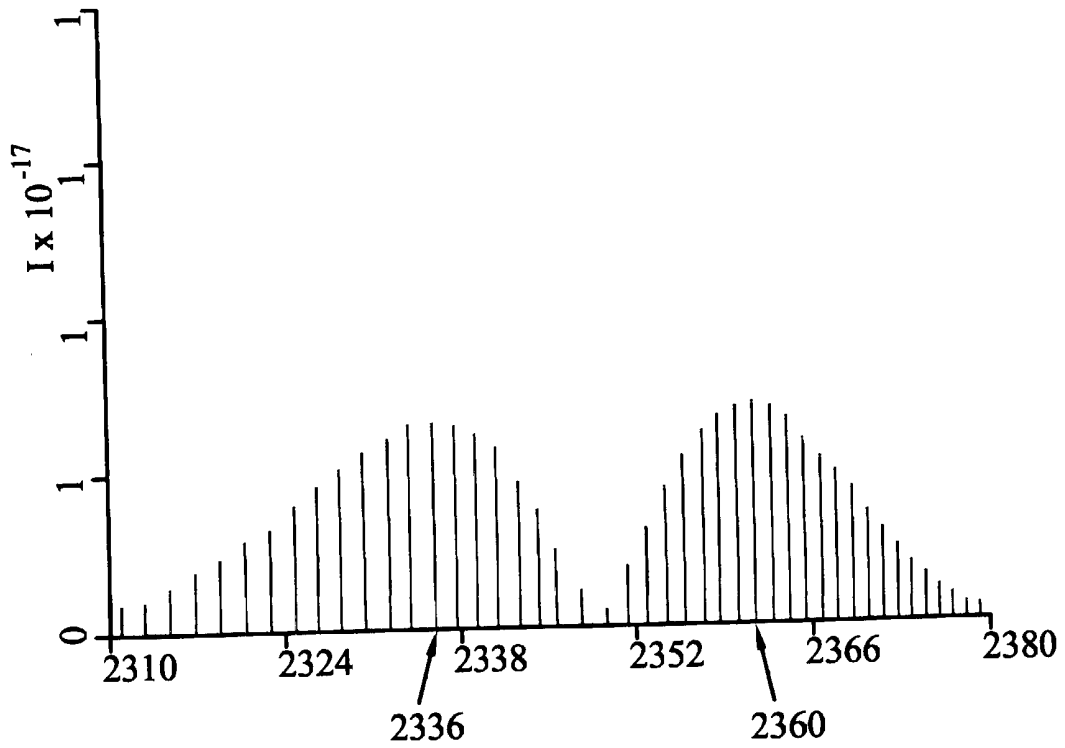


FIG. 7

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 555957
FR 9803716

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A,D	EP 0 608 049 A (VAISALA OY) 27 juillet 1994 * colonne 1, ligne 44 - colonne 2, ligne 6; figure 3 * * colonne 3, ligne 41 - ligne 51 * * colonne 5, ligne 32 - ligne 40 *	1-18
A	WO 96 06345 A (MSA BRITAIN LTD ;SINCLAIR JOHN PATTERSON (GB)) 29 février 1996 * page 2, dernier alinéa - page 3, alinéa 2 * * revendication 1; figure 1 *	1-18
A	EP 0 417 884 A (SENSORS INC) 20 mars 1991 * page 3, alinéa 2 * * page 3, dernier alinéa - page 4, alinéa 1 *	1-18
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		G01N G01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
8 janvier 1999		Klocke, S
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1