

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 décembre 2015 (23.12.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/193625 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
G01N 21/25 (2006.01) G01N 21/33 (2006.01)
G01N 21/27 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/051623
- (22) Date de dépôt international :
18 juin 2015 (18.06.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1455600 18 juin 2014 (18.06.2014) FR
- (71) Déposant : ENVIRONNEMENT SA [FR/FR]; 111 Bld Robespierre, F-78300 Poissy (FR).
- (72) Inventeurs : TONNELIER, Thierry; 186 rue Camille Claudel, F-78955 Carrières sous Poissy (FR). AKIKI, Rony; 16 rue de Cergy, F-95000 Neuville sur Oise (FR). CROISE, François; 41 rue de Montmorency, F-75003 Paris (FR). PARQUET, Richard; 11 rue Montesquieu, F-78440 Gargenville (FR).
- (74) Mandataire : BARBE, Laurent; Gevers France, 41 avenue de Friedland, F-75008 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (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).

Publiée :

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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : INSTRUMENT AND METHOD FOR MEASURING THE CONCENTRATION OF OZONE

(54) Titre : INSTRUMENT ET PROCÉDÉ DE MESURE DE LA CONCENTRATION D'OZONE

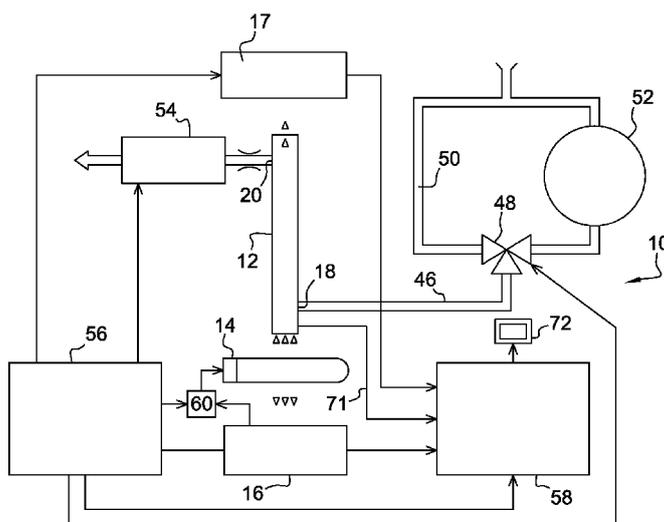


Fig. 3

(57) Abstract : An instrument and method for measuring the concentration of ozone. An instrument (10) and method for measuring the concentration of ozone in a gas sample, the instrument comprising (i) at least one circulation chamber (12) for said gas sample, (ii) an electrical source (14) of light configured to emit light into the chamber, at a wavelength within the gas absorption spectrum, (iii) a first detection means (16) for detecting light energy at an inlet of the chamber, (iv) a second detection means (17) for detecting light energy at an outlet of the chamber, and (v) a means for calculating the concentration of ozone, characterised in that it further comprises a regulating means (60) configured to receive an output signal from the first detection means and for regulating at least one operating parameter of the light source depending on said output signal, such that the light energy at the chamber inlet is substantially constant during operation.

(57) Abrégé : Instrument et procédé de mesure de la concentration

[Suite sur la page suivante]

WO 2015/193625 A1

- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)*

d'ozone Instrument (10) et procédé de mesure de la concentration d'ozone dans un échantillon de gaz, l'instrument comportant (i) au moins une chambre (12) de circulation dudit échantillon de gaz, (ii) une source électrique (14) de lumière configurée pour émettre de la lumière dans la chambre, à une longueur d'onde comprise dans le spectre d'absorption du gaz, (iii) un premier moyen (16) de détection de l'énergie lumineuse à une entrée de la chambre, (iv) un second moyen (17) de détection de l'énergie lumineuse à une sortie de la chambre, et (v) un moyen de calcul de la concentration d'ozone, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen de régulation (60) configuré pour recevoir un signal de sortie du premier moyen de détection et pour réguler au moins un paramètre de fonctionnement de la source de lumière en fonction de ce signal de sortie, de façon à ce que l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre soit sensiblement constante en fonctionnement.

Instrument et procédé de mesure de la concentration d'ozone

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un instrument et un procédé de
5 mesure de la concentration d'un gaz tel que l'ozone dans un échantillon de gaz.

ETAT DE L'ART

Un instrument de mesure de la concentration d'ozone (ou analyseur
d'ozone) calcule la concentration d'ozone dans l'air à l'aide de la loi de Beer
10 Lambert qui détermine la concentration d'ozone en fonction de l'absorption
d'un rayonnement ultraviolet (UV). Le spectre d'absorption de l'ozone se
situe entre 220 et 290 nm et le maximum d'absorption se situe à la
longueur d'onde de 253,7 nm.

Un instrument de ce type comprend en général :

- 15 - une chambre de circulation d'air ou d'échantillon de gaz (pour une mesure de la concentration en continu),
- une source électrique de lumière configurée pour émettre un rayonnement ultraviolet dans la chambre,
- un moyen de détection de l'énergie lumineuse à une extrémité de la
20 chambre, aussi appelé moyen de détection « de mesure », et
- un moyen de calcul de la concentration d'ozone à partir du signal de sortie du moyen de détection.

Le gaz à analyser circule dans la chambre de mesure et les
molécules d'ozone contenues dans les échantillons absorbent au moins
25 une partie du rayonnement UV propre à la longueur d'absorption de l'ozone. Du fait de cette absorption, l'énergie lumineuse dans la chambre décroît à mesure que l'on s'éloigne de la source de lumière.

Le moyen de détection de mesure est utilisé pour déterminer
l'énergie lumineuse restante en sortie de la chambre, c'est-à-dire l'énergie
30 lumineuse qui a été émise par la source de lumière et qui n'a pas été absorbée par l'ozone contenu dans le gaz circulant dans la chambre. Le

signal de sortie fourni par le moyen de détection est en général une valeur de courant i_{mes} .

Pour tenir compte du bruit de fond et optimiser la mesure de la concentration d'ozone, il est connu d'équiper un instrument du type précité d'un autre moyen de détection appelé moyen de détection « de référence ». Ce moyen de détection de référence est configuré pour détecter l'énergie lumineuse émise par la source de lumière à un facteur fixe près, c'est-à-dire à l'entrée de la chambre.

Dans la technique actuelle, le moyen de détection de référence fournit un signal de sortie qui est une valeur de courant i_{ref} qui est soustraite à i_{mes} de façon à obtenir une valeur de courant corrigée i_{cor} . Cette valeur i_{cor} est utilisée pour déterminer la concentration d'ozone dans l'air ou l'échantillon de gaz par l'équation de Beer Lambert. En pratique, la concentration d'ozone est calculée à partir d'une valeur i_{cor} représentative de l'énergie lumineuse détectée à la sortie de la chambre lorsque l'échantillon contenant de l'ozone à mesurer circule dans la chambre, et une valeur i_{0cor} représentative de l'énergie lumineuse détectée à la sortie de la chambre lorsque l'échantillon dépourvu d'ozone circule dans la chambre. Pour réaliser la mesure de i_{0cor} , l'échantillon passe à travers un filtre épurateur conçu pour retirer l'ozone de l'échantillon.

On a constaté qu'en fonctionnement l'énergie lumineuse émise par la source de lumière n'est pas constante, ce qui peut avoir des conséquences néfastes sur les mesures. Cette énergie peut varier notamment à cause du vieillissement de la source de lumière, de l'échauffement de la source de lumière en fonctionnement, etc.

Pour remédier à ce problème, on a déjà proposé de réguler en température la source de lumière en la chauffant ou en la refroidissant. La source de lumière est ainsi maintenue à une température constante pour limiter l'influence des variations de température sur l'énergie lumineuse émise. Cependant, les moyens de refroidissement d'une source de lumière sont en général très coûteux et donc peu utilisés. On préfère en général

chauffer la source de lumière, à une température de 40 ou 50°C par exemple. Cependant, cette solution n'est pas toujours envisageable, en particulier pour les sources de lumière sensibles à la chaleur comme c'est le cas d'une DEL (pour diode électroluminescente, ou LED). Il n'est en effet pas possible de chauffer une DEL à 40 ou 50°C car cela réduirait sa durée de vie significativement.

Il existe donc un réel besoin d'une technologie permettant de résoudre le problème de variation de l'énergie lumineuse émise par la source de lumière de l'instrument en fonctionnement, en particulier par une diode électroluminescente ou LED

La présente invention apporte une solution simple, efficace et économique à ce besoin.

EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention propose à cet effet un instrument de mesure de la concentration d'un gaz, tel que l'ozone, dans un échantillon de gaz, comportant :

- au moins une chambre de circulation dudit échantillon de gaz,
- une source électrique de lumière configurée pour émettre de la lumière dans la chambre, à une longueur d'onde comprise dans le spectre d'absorption du gaz,
- un premier moyen de détection de l'énergie lumineuse à une entrée de la chambre,
- un second moyen de détection de l'énergie lumineuse à une sortie de la chambre, et
- un moyen de calcul de la concentration du gaz à partir des signaux de sortie des premier et second moyens de détection, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen de régulation configuré pour recevoir le signal de sortie du premier moyen de détection et pour réguler au moins un paramètre de fonctionnement de la source de lumière en fonction de ce signal de sortie, de façon à ce que l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre soit sensiblement constante en fonctionnement.

L'invention est particulièrement avantageuse car elle permet de maintenir constante l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre. Ceci est rendu possible par le moyen de régulation qui est relié au premier moyen de détection pour recevoir des informations de ce premier moyen de détection, telles qu'une valeur de courant i_{ref} ou i_{0ref} ou une valeur de tension u_{ref} ou u_{0ref} . Une variation de l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre entraîne une variation de cette valeur de courant ou de tension. Autrement dit, une énergie lumineuse sensiblement constante à l'entrée de la chambre entraîne une valeur de courant ou de tension en sortie du premier moyen de détection, sensiblement constante. Le moyen de régulation est configuré pour réguler au moins un paramètre de fonctionnement de la source de lumière pour que l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre soit sensiblement constante, c'est-à-dire pour que la valeur de courant ou de tension en sortie du premier moyen de détection soit sensiblement constante. Le contrôle de l'énergie lumineuse permet d'accroître la sensibilité de l'instrument dans le but de mesurer des concentrations inférieures au ppb (partie par milliard).

L'invention diffère ainsi de la technique antérieure notamment en ce que le signal de sortie du premier moyen de détection (de référence) est transmis au moyen de régulation et utilisé par ce dernier pour réguler au moins un paramètre de fonctionnement de la source de lumière. Au contraire, dans la technique antérieure, ce signal de sortie est uniquement utilisé pour corriger la mesure de l'énergie lumineuse détectée par le second moyen de détection (de mesure) et calculer la concentration de gaz dans l'échantillon, comme expliqué dans ce qui précède.

Bien que l'invention soit particulièrement adaptée à la mesure de la concentration d'ozone dans un échantillon de gaz, elle ne se limite pas à cette application particulière.

Dans la présente demande, on entend par entrée de la chambre une extrémité de la chambre par laquelle rentre la lumière émise par la source et sortie de la chambre une extrémité par laquelle sort cette lumière. La

chambre peut avoir une forme allongée rectiligne ou comporter au moins un coude (dans lequel au moins une réflexion du rayonnement lumineux a lieu). Dans le cas où la chambre a une forme rectiligne allongée, son entrée optique est située à une extrémité longitudinale et sa sortie optique à son
5 extrémité longitudinale opposée. Le sens de circulation du fluide à analyser dans la chambre n'a aucune importance.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le moyen de régulation est configuré pour réguler la tension et/ou le courant d'alimentation de la source de lumière. Le moyen de régulation est ainsi
10 configuré pour contrôler la tension, le courant ou la puissance (tension et courant) d'alimentation électrique de la source de lumière.

En variante ou en caractéristique additionnelle, le moyen de régulation est configuré pour réguler la température de la source de lumière. Pour cela, l'instrument peut comprendre un élément conducteur
15 résistif, tel qu'une résistance, qui est monté à proximité de la source de lumière et qui est alimenté électriquement pour faire varier sa température. Au contraire de la technique antérieure, la source de lumière n'est pas destinée à être chauffée à une température constante. Au contraire, la température de la source de lumière est régulée, en fonction du signal de
20 sortie du premier moyen de détection, pour que l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre soit constante. La température maximale de chauffage de la source de lumière est avantageusement déterminée pour ne pas affecter la durée de vie de celle-ci.

De préférence, la source de lumière comprend au moins une DEL
25 (ou LED). Cette DEL émet de préférence un rayonnement à une longueur d'onde comprise entre 220 et 290nm. Elle est par exemple de 255nm, qui correspond au maximum d'absorption de l'ozone.

Le premier moyen de détection peut être monté au voisinage de l'entrée de la chambre.

30 Le premier moyen de détection peut être orienté de façon à pouvoir détecter l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre sans modification du

trajet optique de la lumière émise par la source. En variante, au moins un élément optique, tel qu'une lame séparatrice inclinée, est monté en aval de la source de lumière pour dévier une partie de l'énergie lumineuse émise par la source vers le premier moyen de détection.

5 En variante, le premier moyen de détection peut être monté au voisinage de la sortie de la chambre. Dans ce cas, l'instrument peut comprendre une première chambre de circulation de l'échantillon de gaz et une seconde chambre, chaque chambre comportant une entrée et une sortie. La source de lumière peut être située au voisinage des entrées des
10 chambres, le premier moyen de détection peut être situé au niveau de la sortie de la seconde chambre, et le second moyen de détection peut être situé au niveau de la sortie de la première chambre. L'énergie lumineuse à l'entrée des première et seconde chambres est sensiblement identique à l'énergie lumineuse à la sortie de la seconde chambre car aucun gaz n'est
15 destiné à circuler dans cette seconde chambre. La mesure de l'énergie lumineuse à la sortie de la seconde chambre par le premier moyen de détection revient donc à mesurer l'énergie lumineuse à l'entrée des première et seconde chambres.

20 De préférence, les premier et second moyens de détection comprennent des photodiodes.

 L'instrument peut comprendre un moyen d'alimentation de la source de lumière en courant continu ou pulsé. L'avantage de l'alimentation d'une source de lumière telle qu'une DEL par un courant pulsé est que cela limite l'échauffement de cette source et peut donc augmenter sa durée de vie.

25 La présente invention concerne également un procédé de mesure de la concentration d'un gaz, tel que l'ozone, dans un échantillon de gaz, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

a) faire circuler l'échantillon de gaz dans une chambre, depuis une entrée jusqu'à une sortie de cette chambre,

- b) alimenter électriquement une source électrique de lumière pour émettre de la lumière dans la chambre, à une longueur d'onde comprise dans le spectre d'absorption du gaz,
- c) détecter l'énergie lumineuse à une entrée de la chambre au moyen d'un premier moyen de détection,
- 5 d) détecter l'énergie lumineuse à une sortie de la chambre au moyen d'un second moyen de détection,
- e) calculer la concentration du gaz à partir de signaux de sortie des premier et second moyens de détection, et
- 10 f) réguler, en fonction d'un signal de sortie du premier moyen de détection, au moins un paramètre de fonctionnement de la source de lumière, de façon à ce que l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre soit sensiblement constante en fonctionnement.

Ce procédé de mesure est avantageusement mis en œuvre au moyen de l'instrument de mesure précité.

15

Les étapes e) et f) peuvent être réalisées simultanément.

DESCRIPTION DES FIGURES

L'invention sera mieux comprise et d'autres détails, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante faite à titre d'exemple non limitatif et en référence aux dessins annexés dans lesquels :

20

- la figure 1 est une vue schématique en coupe axiale d'un instrument de mesure de la concentration d'ozone,
- la figure 2 est une vue à plus grande échelle d'une partie de la figure 1,
- 25 - la figure 3 est un schéma de principe d'un instrument de mesure de la concentration d'ozone,
- la figure 4 est un schéma de principe du moyen de régulation de l'instrument de mesure selon l'invention,
- la figure 5 est une vue correspondant à la figure 2 et représentant une
- 30 variante de réalisation de l'instrument de mesure, et

- les figures 6 à 9 sont des vues très schématiques représentant différentes configurations d'un instrument de mesure selon l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE

On se réfère d'abord aux figures 1 et 2 qui représentent de manière
5 schématique un instrument 10 de mesure d'ozone dans un échantillon de gaz.

Cet instrument 10 comprend pour l'essentiel une chambre 12 de
circulation de l'échantillon, une source de lumière 14, deux moyens 16, 17
de détection d'énergie lumineuse indépendants, et des moyens
10 d'alimentation électrique et de calcul de la concentration d'ozone. Tous ces
éléments sont en général montés dans un boîtier qui est de préférence
léger (par exemple inférieur à 10kg) et peu encombrant pour être
facilement transportable.

La chambre 12 a une forme allongée et comprend à une première
15 extrémité longitudinale ou extrémité arrière (à droite sur le dessin) un orifice
18 d'alimentation de la chambre avec l'échantillon, et à son extrémité
longitudinale opposée ou extrémité avant (à gauche) un orifice 20
d'évacuation de l'échantillon de la chambre. La chambre 12 est par
exemple alimentée avec l'échantillon à un débit de l'ordre de 1 L/min.

20 Dans l'exemple représenté, la chambre a une forme rectiligne (trajet
optique direct) mais pourrait avoir une autre forme telle qu'une forme en U
par exemple. Dans ce dernier cas, la chambre 12 comporterait trois parties
rectilignes reliées entre elles par des parties coudées (trajet optique avec
multi réflexions).

25 La chambre 12 est ici formée par une pièce tubulaire 22 qui est
entourée par une autre pièce tubulaire 24 de protection.

L'instrument 10 comprend deux embases, respectivement avant 26
et arrière 28, aux extrémités longitudinales de la chambre 12. L'embase
avant 26 (à gauche sur le dessin) est fixée à des extrémités avant des
30 pièces tubulaires 22, 24 et l'embase arrière 28 (à droite) est fixée aux
extrémités arrières des pièces tubulaires 22, 24.

L'embase avant 26 porte deux cartes électroniques 30, 32, une première carte électronique 30 qui porte la source de lumière qui ici une DEL 14 à rayonnement UV, à alimentation 12 volts par exemple, et la seconde carte électronique 32 portant un des moyens de détection qui est
5 ici une photodiode 16 appelée photodiode de référence. Etant donné que la DEL est sélective car elle émet un rayonnement lumineux dont la plage de longueur d'onde est relativement étroite, les photodiodes ne sont pas nécessairement sélectives et peuvent être à large spectre de détection, de façon à être moins coûteuses.

10 L'embase 26 comprend un premier alésage cylindrique 34 coaxial à la chambre 12 et qui traverse l'embase. L'alésage 34 débouche ainsi sur deux faces opposées, respectivement avant et arrière, de l'embase 26, le débouché arrière de l'alésage 34 communiquant avec l'extrémité avant de la chambre 12, qui est ici son entrée. La carte électronique 30 est fixée sur
15 la face avant de l'embase 26 de façon à ce que la DEL 14 soit logée dans l'extrémité avant de l'alésage 34. La DEL 14 est alignée axialement avec la chambre 12.

L'embase 26 comprend un second alésage cylindrique 36 perpendiculaire au premier alésage 34 et relié à ce dernier, sensiblement
20 en son milieu, de façon à ce que les alésages 34, 36 forment sensiblement un T renversé. L'extrémité inférieure de l'alésage 36 est donc reliée au premier alésage 34, son extrémité supérieure débouchant sur une face supérieure de l'embase 26. La carte électronique 32 est fixée sur cette face supérieure de l'embase 26 de façon à ce que la photodiode 16 soit logée
25 dans l'extrémité supérieure de l'alésage 36. La photodiode 16 est ainsi orientée à 90° par rapport à la DEL 14.

Dans l'exemple représenté, une lame séparatrice 38 est montée dans la zone de liaison des alésages 34, 36 et est inclinée à 45° par rapport à la DEL 14, de façon ce que 50% environ de l'énergie lumineuse
30 émise par la DEL 14 traverse la lame 38 et le reste de l'énergie lumineuse

soit réfléchi (à 90°) vers la photodiode 16. Une lentille 40 est ici montée dans l'alésage 36, à mi-chemin entre la lame 38 et la photodiode 16.

L'embase arrière 26 porte une carte électronique 42 qui porte l'autre moyen de détection qui est ici aussi une photodiode 17 appelée photodiode
5 de mesure.

L'embase arrière 28 comprend un alésage cylindrique 44 coaxial à la chambre 12 et qui traverse l'embase. L'alésage 44 débouche ainsi sur deux faces opposées, respectivement avant et arrière, de l'embase 28, le débouché avant de l'alésage 44 communiquant avec l'extrémité arrière de
10 la chambre 12, qui est ici sa sortie. La carte électronique 42 est fixée sur la face arrière de l'embase 28 de façon à ce que la photodiode 17 soit logée dans l'extrémité arrière de l'alésage 44. La photodiode 17 est ainsi alignée axialement avec la chambre 12.

On comprend que la photodiode de référence 16 est destinée à
15 détecter l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre 12, et que la photodiode de mesure 17 est destinée à détecter l'énergie lumineuse à la sortie de la chambre. On entend ici par entrée de la chambre 12 l'extrémité de la chambre par laquelle le rayonnement lumineux émis par la DEL est destiné à entrer, et la sortie de la chambre l'extrémité de la chambre par
20 laquelle le rayonnement lumineux émis par la DEL est destiné à sortir. Dans l'exemple représenté, l'entrée de la chambre correspond à l'extrémité de la chambre 12 par laquelle sort l'échantillon (par l'orifice 20) et la sortie de la chambre correspond à l'extrémité de la chambre par laquelle entre l'échantillon (par l'orifice 18).

On se réfère désormais à la figure 3 qui représente un schéma de
25 principe de l'instrument de mesure 10, dans lequel on retrouve des éléments décrits dans ce qui précède tels que la chambre 12 avec son entrée 18 et sa sortie 20, la DEL 14, et les photodiodes 16, 17.

On remarque ici que, au contraire des figures 1 et 2, l'orifice 18 de la
30 chambre 12 est ici située à l'avant de l'instrument 10, du côté de la DEL 14 et de la photodiode 16. L'orifice 20 de la chambre 12 est ainsi situé à

l'arrière de l'instrument 10, du côté de la photodiode 17. Ainsi, l'entrée de la chambre 12 correspond à l'extrémité de la chambre par laquelle entre l'échantillon (par l'orifice 18) et la sortie de la chambre correspond à l'extrémité de la chambre par laquelle sort l'échantillon (par l'orifice 20).

5 L'orifice 18 de la chambre 12 est relié par un tube 46 à une sortie d'une électrovanne 48 à trois voies. Une entrée de cette électrovanne 48 est reliée par un tube 50 à une source de l'échantillon dont la concentration en ozone doit être mesurée, et l'autre entrée de l'électrovanne 48 est reliée à cette même source par un filtre 52 épurateur de l'ozone (ou une source
10 de gaz dépourvu de gaz à analyser). L'orifice 20 de la chambre 12 est relié à une pompe 54 configurée pour aspirer l'échantillon depuis sa source et le faire circuler dans la chambre 12.

L'instrument 10 comprend un moyen 56 d'alimentation électrique des différents équipements électriques de l'instrument 10 tels que notamment
15 les photodiodes 16, 17, la pompe 54, l'électrovanne 48, etc.

L'instrument 10 comprend en outre un moyen 58 de calcul ou de mesure de la concentration d'ozone, qui est relié aux photodiodes 16, 17 et qui est configuré pour recevoir des informations telles que des signaux de sortie de ces photodiodes afin de les traiter, comme cela sera décrit plus en
20 détail dans ce qui suit.

Selon l'invention, l'instrument 10 comprend en outre un moyen 60 de régulation d'au moins un paramètre de fonctionnement de la DEL 14 afin que l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre 12 soit sensiblement constante en fonctionnement. Pour cela, le moyen de régulation 60 est configuré pour recevoir un signal de sortie de la photodiode de référence
25 16. Le contrôle de l'énergie lumineuse permet d'accroître la sensibilité de l'instrument 10 dans le but de mesurer des concentrations inférieures au ppb (de préférence $\leq 0,5$ ppb).

Selon un premier mode de réalisation de l'invention représenté en
30 figure 4, le moyen de régulation 60 est configuré pour réguler la tension et/ou le courant d'alimentation de la DEL 14. La DEL 14 peut être alimentée

en mode continu ou en mode pulsé (à une fréquence comprise entre 1 et 100 Hz par exemple).

Dans ce mode de réalisation, le moyen de régulation 60 comprend un calculateur 62 qui est relié par un convertisseur 64
5 analogique/numérique et un amplificateur 66 à la photodiode 16, et qui est en outre relié par un convertisseur 68 numérique/analogique et un contrôleur 70 à la DEL 14.

La photodiode 16 est destinée à émettre un signal de sortie à l'attention de l'amplificateur 66. Ce signal de sortie est en général une
10 valeur de courant (i_{ref}) ou de tension (u_{ref}). L'amplificateur 66 est destiné à amplifier ce signal qui est ensuite converti en signal numérique par le convertisseur 68 avant d'être transmis au calculateur 62. Ce calculateur 62 peut comprendre un processeur dans lequel est intégré un algorithme de régulation.

15 L'algorithme de régulation peut être basé sur le processus de contrôle suivant :

- comparaison de la valeur de l'énergie émise mesurée par rapport à la valeur théorique d'énergie émise,
- traduction de l'écart d'énergie en nombre de « pas » de consigne
20 de correction : fonction pseudo-proportionnelle à l'écart d'énergie, et
- incrémentation par pas de la commande de tension ou de courant de l'alimentation de la source lumineuse.

Ce calculateur 62 émet un signal numérique à destination du
25 convertisseur 68 qui le convertit en signal analogique avant d'être transmis au contrôleur 70. La DEL 14 peut être alimentée en courant (I_0) ou en tension (U_0), quel que soit le type du signal de sortie de la photodiode 16 (courant ou tension). Le contrôleur 70 peut ainsi être destiné à générer un courant ou une tension d'alimentation de la LED 14.

La référence A désigne un circuit d'acquisition qui peut être porté par la carte électronique 32 précitée, et la référence B désigne un circuit de commande qui peut être porté par la carte électronique 30.

La description qui suit comprend un exemple d'utilisation de l'instrument de mesure 10, dans le cadre du premier mode de réalisation de l'invention, c'est-à-dire d'un procédé de mesure de la concentration d'ozone dans un échantillon de gaz.

Dans une première étape du procédé, la pompe 54 est actionnée et l'électrovanne 48 est commandée de façon à ce que l'échantillon passe à travers le filtre 52 avant d'atteindre la chambre 12. La chambre 12 est ainsi alimentée en échantillon qui est toutefois exempt d'ozone.

Dans une deuxième étape, la DEL 14 est alimentée et émet un rayonnement UV dans la chambre 12. Les photodiodes 16, 17 sont alimentées. La photodiode 16 fournit un signal de sortie, tel que i_{0ref} , et la photodiode 17 fournit un signal de sortie, tel que i_{0mes} . Les premières et deuxième étapes peuvent durer environ 1 à 30 secondes.

Le moyen de mesure 58 reçoit ces signaux de sortie et en déduit une valeur corrigée de ce signal, tel que i_{0cor} (selon la formule $i_{0cor} = i_{0mes} - i_{0ref}$).

En parallèle, le moyen de régulation 60 reçoit le signal de sortie (i_{0ref}) de la photodiode 16 et détermine si le courant ou la tension d'alimentation de la DEL 14 doit être ajusté pour que ce signal de sortie soit sensiblement constant (un signal de sortie constant de la photodiode 16 signifiant que l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre 12 est constante). Si nécessaire, le calculateur 62 du moyen de régulation 60 détermine quel type d'ajustement (à la hausse ou à la baisse) du courant ou de la tension d'alimentation de la DEL 14 doit être effectué, pour parvenir au résultat escompté.

Dans une autre étape du procédé, la pompe 54 est actionnée et l'électrovanne 48 est commandée de façon à ce que l'échantillon ne passe

plus par le filtre 52 mais par le tube 50. La chambre 12 est ainsi alimentée en échantillon non filtré.

La DEL 14 est alimentée et émet un rayonnement UV dans la chambre. Les photodiodes 16, 17 sont alimentées. La photodiode 16 fournit un signal de sortie, tel que i_{ref} , et la photodiode 17 fournit un signal de sortie, tel que i_{mes} . Ces étapes peuvent durer environ 1 à 30 secondes.

Le moyen de mesure 58 reçoit ces signaux de sortie et en déduit une valeur corrigée de ce signal, tel que i_{cor} (selon la formule $i_{cor} = i_{mes} - i_{ref}$). Le cycle complet peut durer entre 2 et 60 secondes environ.

De la même façon que décrit précédemment, le moyen de régulation 60 reçoit le signal de sortie (i_{ref}) de la photodiode 16 et détermine si le courant ou la tension d'alimentation de la DEL 14 doit être ajusté pour que ce signal de sortie soit sensiblement constant.

Le moyen de mesure 58 calcule ensuite la concentration d'ozone dans l'échantillon par l'intermédiaire de la Loi de Beer Lambert ci-dessous :

$$C[O_3] = 10^6 / \alpha \cdot l \cdot \ln(i_{ocor} / i_{cor}) \cdot P_0 / P \cdot T / T_0$$

dans laquelle $C[O_3]$ est la concentration d'ozone en ppm, α est un coefficient d'étalonnage de l'instrument 10, l est la longueur de la chambre 12 (c'est-à-dire la longueur du trajet optique), par exemple comprise entre 1 et 200 cm, P et P_0 sont des valeurs de pression, respectivement la pression de la chambre 12 et une pression de référence (1013 hPa), et T et T_0 sont des valeurs de température, respectivement la température de la chambre 12 et une température de référence (273 K). Pour cela, l'instrument 10 est équipé de capteurs de température et de pression dans la chambre 12, reliés au moyen de mesure 58, cette liaison étant schématiquement représentée par la flèche 71 en figure 3. Le moyen de mesure 58 est en outre relié à un système 72 d'affichage des résultats tel qu'un écran à cristaux liquides, de façon à ce que ces résultats soient lisibles par un opérateur.

La figure 5 représente une variante de réalisation de l'invention dans laquelle le moyen de régulation est configuré pour réguler la température de la DEL 14.

Dans ce mode de réalisation, le moyen de régulation comprend un élément résistif chauffant, ici une résistance électrique 73, qui est relié à un calculateur (non représenté), similaire à celui de la figure 4, qui permet de réguler la puissance de chauffage. Ce calculateur est destiné à recevoir des informations provenant de la photodiode 16, comme dans le cas de la figure 4, et à alimenter électriquement la résistance 73 de façon à réguler la température de la DEL 14, cette régulation ayant pour but, non pas de maintenir la DEL 14 à une température constante (comme dans l'art antérieur), mais de garantir que l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre reste constante. Le calculateur est à même de déterminer si cette énergie est constante par le signal de sortie de la photodiode 16, qui doit être constant comme expliqué dans ce qui précède.

Les figures 6 à 9 représentent différentes configurations de l'instrument de mesure 10 selon l'invention.

L'exemple de réalisation de la figure 6 correspond aux modes de réalisation des figures 1, 2, 4 et 5, dans lesquels la photodiode de référence 16 est orientée à 90° par rapport à la DEL 14, la photodiode 16 et la DEL 14 étant toutes les deux montées au niveau de l'entrée de la chambre 12, c'est-à-dire à une extrémité longitudinale de la chambre. Dans cet exemple, l'instrument 10 comprend une lame séparatrice 38 qui dévie une partie du rayonnement UV de la DEL 14 et qui modifie donc une partie du trajet optique de ce rayonnement.

Dans l'exemple de réalisation de la figure 7, la photodiode de référence 16 est orientée face à la DEL 14 et détecte directement l'énergie lumineuse émise par celle-ci, sans nécessairement de système optique intercalé entre la DEL et la photodiode. La photodiode 16 et la DEL 14 sont toutes les deux montées au niveau de l'entrée de la chambre 12, c'est-à-dire à une extrémité longitudinale de la chambre.

L'exemple de réalisation de la figure 8 diffère de celui de la figure 7 essentiellement en ce que la photodiode de référence 16 est montée au niveau de la sortie de la chambre 12, c'est-à-dire à l'extrémité longitudinale de la chambre opposée à la DEL 14. La photodiode de référence 16
5 détecte l'énergie lumineuse d'un rayonnement UV de la DEL 14 qui ne passe pas dans la chambre et qui n'est donc pas altéré par la circulation de l'échantillon dans la chambre.

L'exemple de réalisation de la figure 9 diffère de celui de la figure 8 essentiellement en ce que l'instrument 10 comprend une seconde chambre
10 12', parallèle à la première chambre 12 dans laquelle circule l'échantillon. Aucun gaz circule dans la seconde chambre 12' qui est remplie d'un gaz qui n'absorbe pas à la longueur d'onde du gaz que l'on souhaite mesurer. La photodiode de référence 16 est montée au niveau de la sortie de la chambre 12' et la photodiode de mesure est montée à la sortie de la
15 chambre 12. La photodiode de référence 16 détecte l'énergie lumineuse d'un rayonnement UV de la DEL 14 qui passe dans la chambre 12' et la photodiode de mesure 17 détecte l'énergie lumineuse d'un rayonnement UV de la DEL 14 qui passe dans la chambre 12.

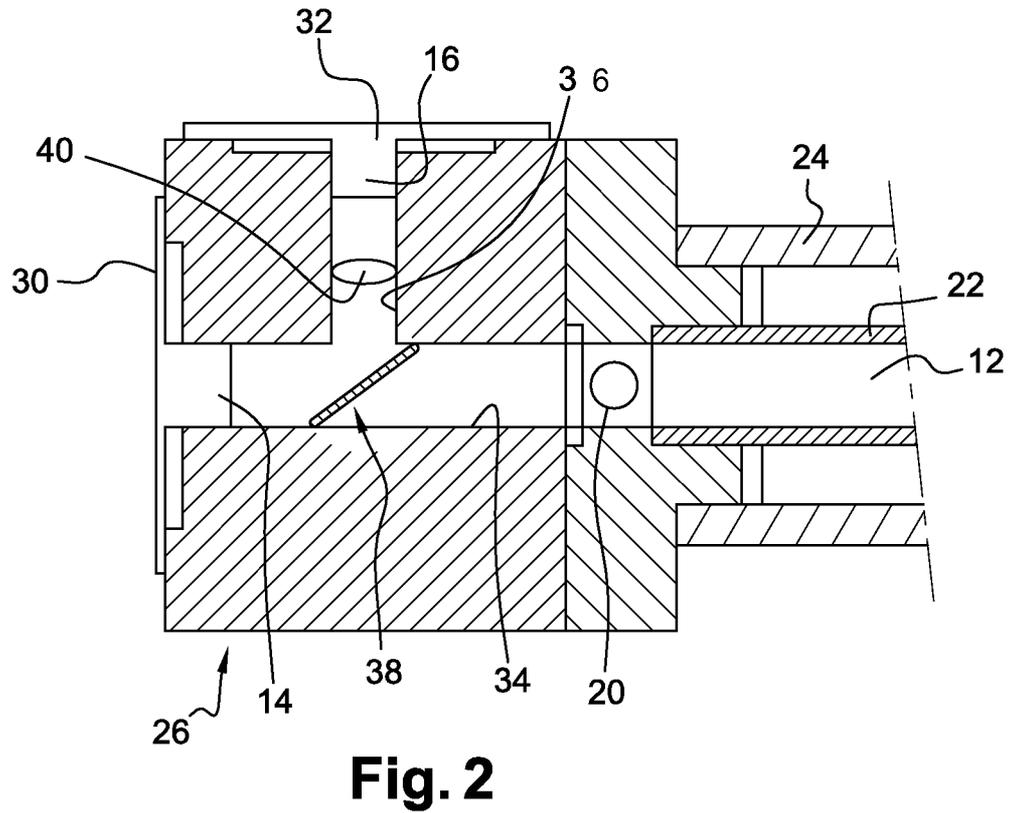
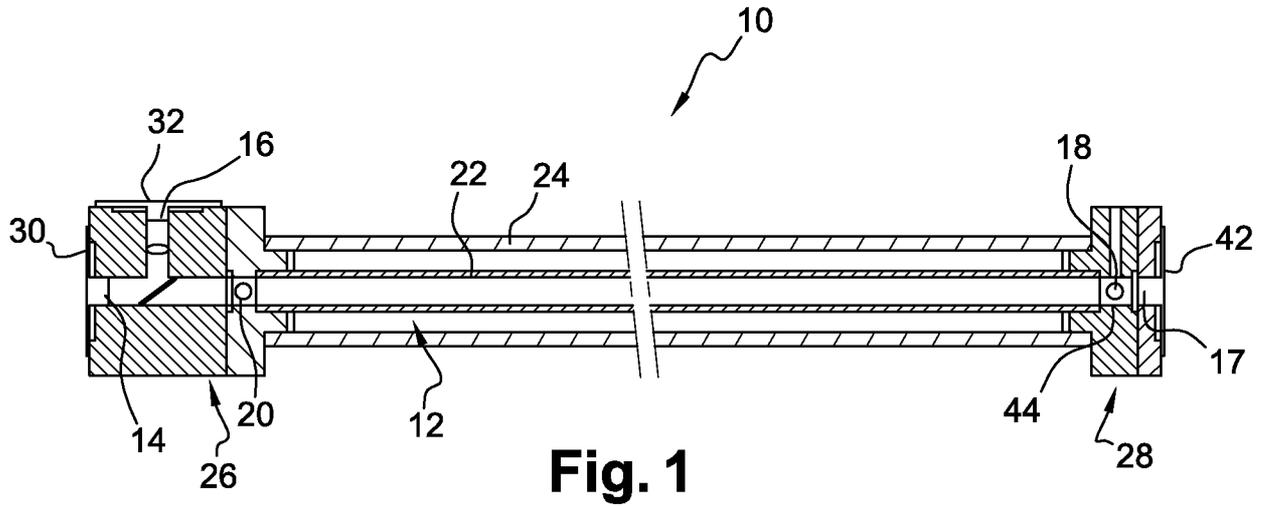
REVENDICATIONS

1. Instrument (10) de mesure de la concentration d'un gaz, tel que l'ozone, dans un échantillon de gaz, comportant :
- 5 - au moins une chambre (12) de circulation dudit échantillon de gaz,
- une source électrique (14) de lumière configurée pour émettre de la lumière dans la chambre, à une longueur d'onde comprise dans le spectre d'absorption du gaz,
- un premier moyen (16) de détection de l'énergie lumineuse à une entrée
10 de la chambre,
- un second moyen (17) de détection de l'énergie lumineuse à une sortie de la chambre, et
- un moyen de calcul de la concentration du gaz à partir de signaux de sortie des premier et second moyens de détection,
- 15 caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen de régulation (60) configuré pour recevoir le signal de sortie du premier moyen de détection et pour réguler au moins un paramètre de fonctionnement de la source de lumière en fonction de ce signal de sortie, de façon à ce que l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre soit sensiblement constante en
20 fonctionnement.
2. Instrument (10) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le moyen de régulation (60) est configuré pour réguler :
- 25 - la tension et/ou le courant d'alimentation de la source de lumière (14),
et/ou
- la température de la source de lumière (14).
3. Instrument (10) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la source de lumière comprend une DEL (14), qui émet de préférence un rayonnement à une longueur d'onde comprise entre 220 et 290nm.
4. Instrument (10) selon l'une des revendications précédentes,
30 caractérisé en ce que le premier moyen de détection (16) est monté au voisinage de l'entrée de la chambre (12).

5. Instrument (10) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que :
- le premier moyen de détection (16) est orienté de façon à pouvoir détecter l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre (12) sans modification du trajet optique de la lumière émise par la source (14), ou
 - au moins un élément optique, tel qu'une lame séparatrice (38) inclinée, est monté en aval de la source de lumière (14) pour dévier une partie de l'énergie lumineuse émise par la source vers le premier moyen de détection (16).
6. Instrument (10) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier moyen de détection (16) est monté au voisinage de la sortie de la chambre (12).
7. Instrument (10) selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend une première chambre (12) de circulation de l'échantillon de gaz et une seconde chambre (12'), chaque chambre comportant une entrée et une sortie, la source de lumière (14) étant située au voisinage des entrées des chambres, le premier moyen de détection (16) étant situé au niveau de la sortie de la seconde chambre, et le second moyen de détection (17) étant situé au niveau de la sortie de la première chambre.
8. Instrument (10) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les premier et second moyens de détection comprennent des photodiodes (16, 17).
9. Instrument (10) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un moyen (56) d'alimentation de la source de lumière (14) en courant continu ou pulsé.
10. Procédé de mesure de la concentration d'un gaz, tel que l'ozone, dans un échantillon de gaz, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
- a) faire circuler l'échantillon de gaz dans une chambre (12),

- b) alimenter électriquement une source électrique (14) de lumière pour émettre de la lumière dans la chambre, à une longueur d'onde comprise dans le spectre d'absorption du gaz,
- c) détecter l'énergie lumineuse à une entrée de la chambre au moyen
5 d'un premier moyen de détection (16),
- d) détecter l'énergie lumineuse à la sortie de la chambre au moyen d'un second moyen de détection (17),
- e) calculer la concentration du gaz à partir de signaux de sortie des premier et second moyens de détection, et
- 10 f) réguler, en fonction du signal de sortie du premier moyen de détection, au moins un paramètre de fonctionnement de la source de lumière, de façon à ce que l'énergie lumineuse à l'entrée de la chambre soit sensiblement constante en fonctionnement.

1/3



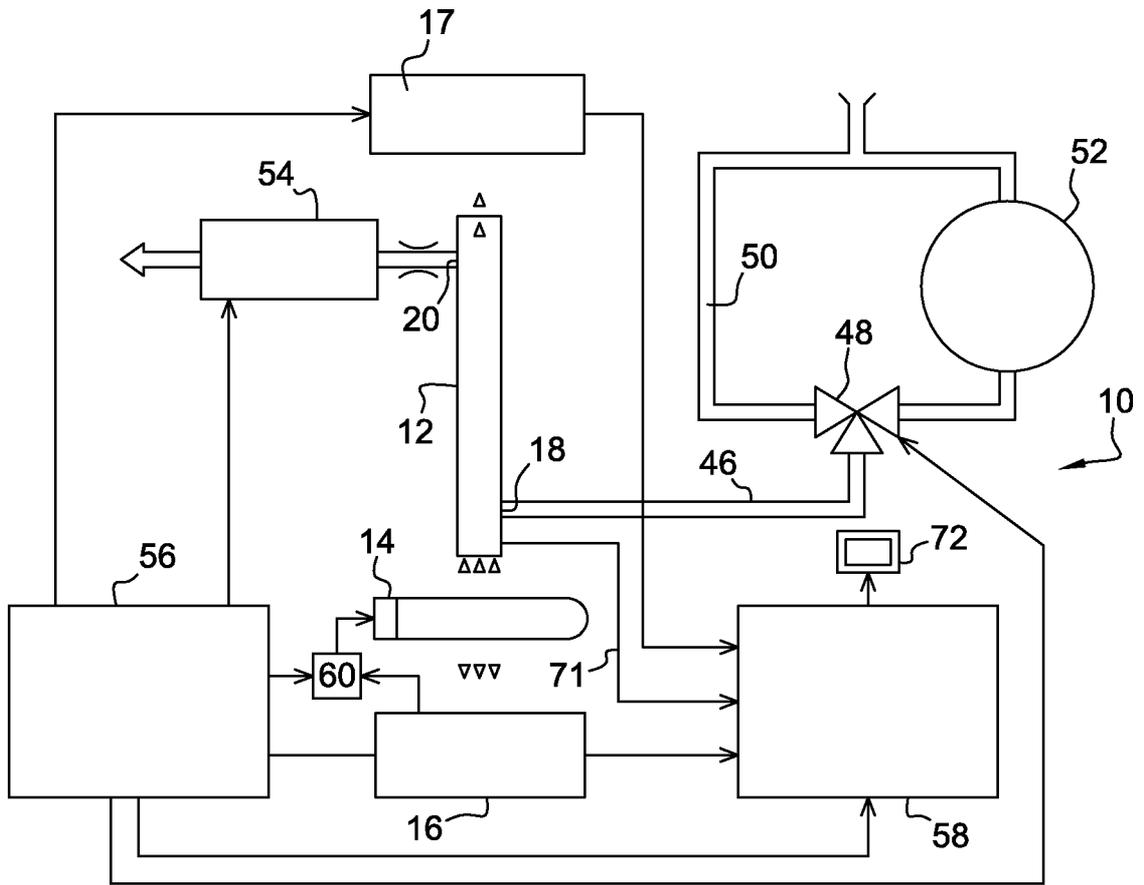


Fig. 3

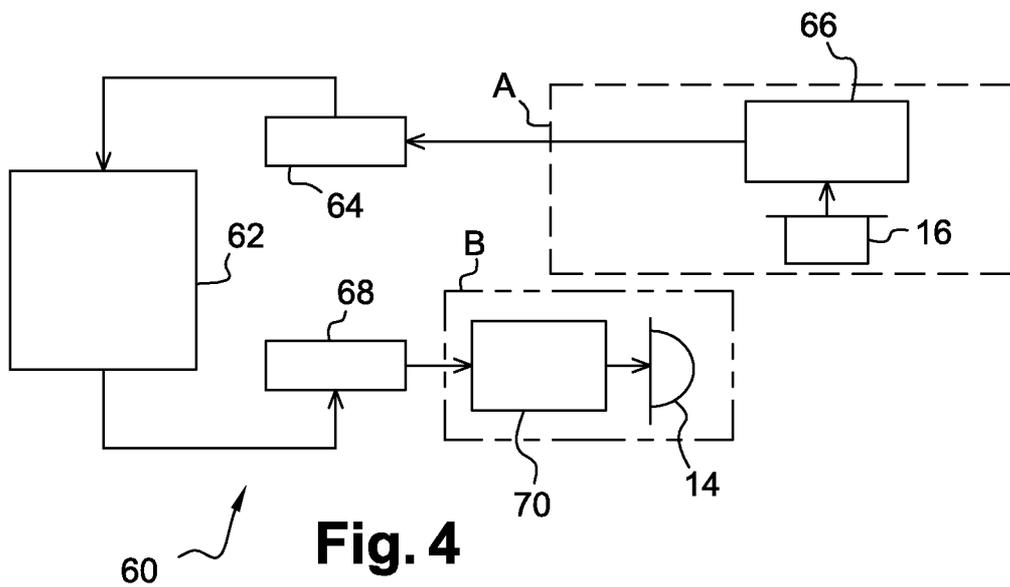


Fig. 4

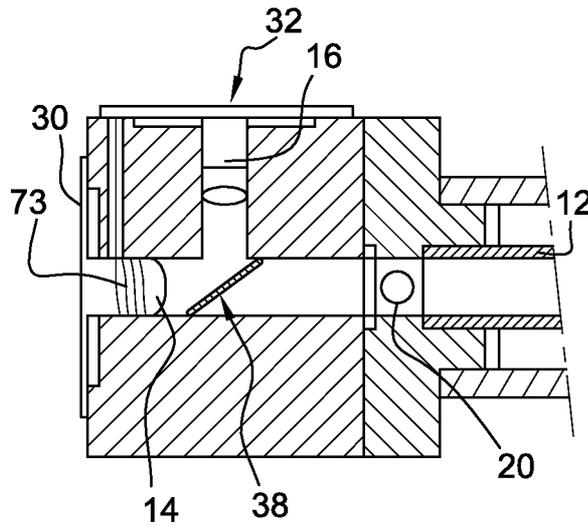


Fig. 5

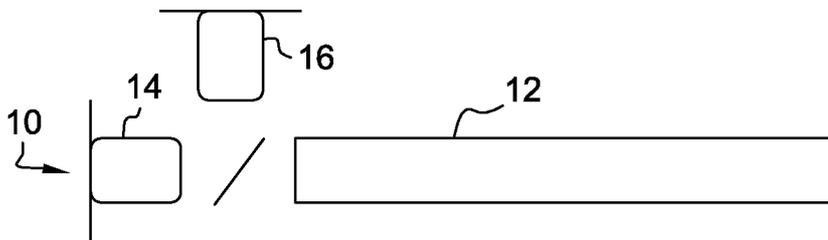


Fig. 6

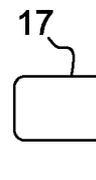
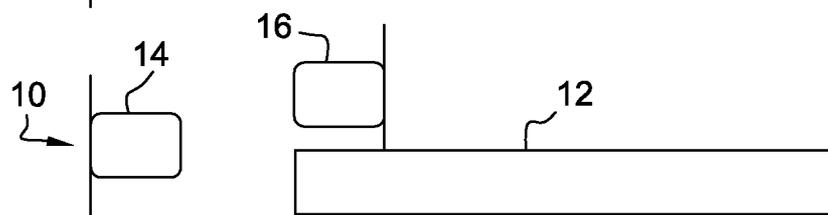


Fig. 7

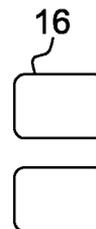


Fig. 8

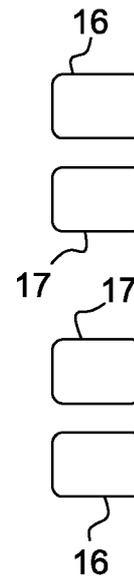
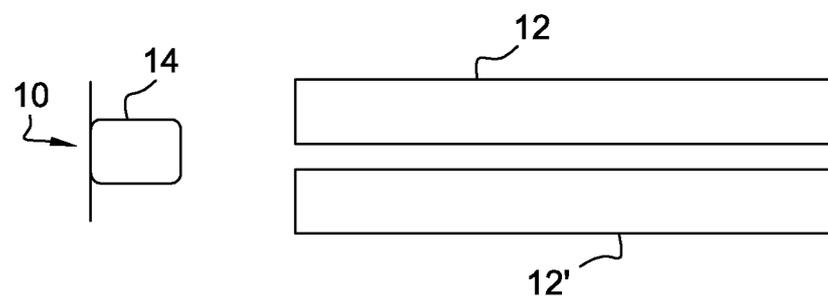


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. G01N21/25 G01N21/27 G01N21/33 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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 301 014 A (KOCH EDMUND [DE]) 5 April 1994 (1994-04-05) column 2, line 33 - column 3, line 60; figure 1	1-6,8-10
X	US 6 791 689 B1 (WECKSTROEM KURT P [FI]) 14 September 2004 (2004-09-14) column 2, line 34 - column 8, line 29; figures 1-4,6,7	1-10
A	JP 2002 005826 A (KOBE STEEL LTD) 9 January 2002 (2002-01-09) abstract; figures 1,10	1,10
A	US 2010/061885 A1 (HARLEY PHILLIP E [GB]) 11 March 2010 (2010-03-11) paragraphs [0001], [0037] - [0050]; figures 1,2	1,10
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 22 October 2015	Date of mailing of the international search report 02/11/2015
--	--

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 Duijs, Eric
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051623

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011/201123 A1 (WATSON ERIC K [US] ET AL) 18 August 2011 (2011-08-18) paragraphs [0001], [0008] - [0012], [0025] - [0030]; figure 1 -----	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2015/051623

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5301014	A	05-04-1994	DE 4110095 A1 US 5301014 A	01-10-1992 05-04-1994

US 6791689	B1	14-09-2004	EP 0988521 A1 US 6791689 B1 WO 9953297 A1	29-03-2000 14-09-2004 21-10-1999

JP 2002005826	A	09-01-2002	JP 3758023 B2 JP 2002005826 A	22-03-2006 09-01-2002

US 2010061885	A1	11-03-2010	GB 2463562 A US 2010061885 A1	24-03-2010 11-03-2010

US 2011201123	A1	18-08-2011	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051623

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01N21/25 G01N21/27 G01N21/33 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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 301 014 A (KOCH EDMUND [DE]) 5 avril 1994 (1994-04-05) colonne 2, ligne 33 - colonne 3, ligne 60; figure 1 -----	1-6,8-10
X	US 6 791 689 B1 (WECKSTROEM KURT P [FI]) 14 septembre 2004 (2004-09-14) colonne 2, ligne 34 - colonne 8, ligne 29; figures 1-4,6,7 -----	1-10
A	JP 2002 005826 A (KOBE STEEL LTD) 9 janvier 2002 (2002-01-09) abrégé; figures 1,10 -----	1,10
A	US 2010/061885 A1 (HARLEY PHILLIP E [GB]) 11 mars 2010 (2010-03-11) alinéas [0001], [0037] - [0050]; figures 1,2 -----	1,10
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "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) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"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 "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 "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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 22 octobre 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/11/2015
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 Duijs, Eric

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>US 2011/201123 A1 (WATSON ERIC K [US] ET AL) 18 août 2011 (2011-08-18) alinéas [0001], [0008] - [0012], [0025] - [0030]; figure 1 -----</p>	1,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051623

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5301014	A	05-04-1994	DE	4110095 A1	01-10-1992
			US	5301014 A	05-04-1994

US 6791689	B1	14-09-2004	EP	0988521 A1	29-03-2000
			US	6791689 B1	14-09-2004
			WO	9953297 A1	21-10-1999

JP 2002005826	A	09-01-2002	JP	3758023 B2	22-03-2006
			JP	2002005826 A	09-01-2002

US 2010061885	A1	11-03-2010	GB	2463562 A	24-03-2010
			US	2010061885 A1	11-03-2010

US 2011201123	A1	18-08-2011	AUCUN		
