(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 693 796**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **93 08130**

(51) Int Cl[5] : G 01 N 21/41, 21/03

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 02.07.93.

(30) **Priorité** : 20.07.92 DE 4223840.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 21.01.94 Bulletin 94/03.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite: CARL ZEISS JENA GMBH Société allemande* — DE.

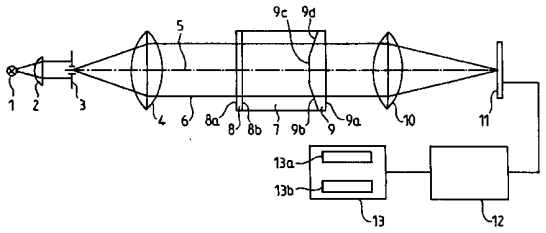
(72) **Inventeur(s) :** Nebe Wolfgang et Godat Rolf.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Cabinet Madeuf Conseils en Propriété Industrielle.

(54) Réfractomètre.

(57) Réfractomètre comportant une source lumineuse (1), une optique d'éclairage (4) pour produire un faisceau lumineux de collimation, une cuvette creuse (7) avec deux fenêtres (8, 9) transparentes, servant à l'entrée et à la sortie de la lumière, le volume compris entre les surfaces intérieures (8b, 9b, 9c, 9d), servant à loger ou à faire passer l'échantillon à analyser, et comportant un capteur de ligne ou de surface (11) présentant un grand nombre de zones enregistrant indépendamment les unes des autres, pour la détection des déviations de la lumière transmise par la cuvette creuse (7), caractérisé en ce que les fenêtres (8, 9) de la cuvette creuse présentent sur la section transversale du faisceau lumineux (6) de collimation, au moins deux zones et en ce que les surfaces intérieures (9b, 9c, 9d) de la fenêtre (9) sont placées dans les deux zones sous des angles différents les unes par rapport aux autres.



FR 2 693 796 - A1

La présente invention concerne un réfractomètre comportant une source lumineuse, une optique d'éclairage pour produire un faisceau lumineux de collimation, une cuvette creuse avec deux fenêtres transparentes, servant à l'entrée et à la sortie de la lumière, le volume compris entre les surfaces intérieures, servant à loger ou à faire passer l'échantillon à analyser, et comportant un capteur de ligne ou de surface présentant un grand nombre de zones enregistrant indépendamment les unes des autres, pour la détection des déviations de la lumière transmise par la cuvette creuse.

On connaît un réfractomètre à lumière transmise de ce type par la demande antérieure DE-P 41 02 376.5 du déposant. Il comporte une cuvette dite à différentiel avec deux chambres prismatiques dont une sert à loger le liquide d'essai et l'autre un liquide de référence. La séparation entre les deux chambres est assurée par une cloison, inclinée par rapport à l'axe optique, placée à l'intérieur de la cuvette.

Par ailleurs, on connaît par exemple par le DD-254 069, un réfractomètre à lumière transmise avec une cuvette qui ne comporte qu'une seule chambre prismatique. La mesure de l'indice de réfraction s'effectue ici sans liquide de référence, simplement à l'aide de la déviation du rayon à l'intérieur du volume prismatique de l'échantillon.

Les réfractomètres à lumière transmise connus ont ceci de commun que l'indice de réfraction de l'échantillon est déterminé à l'aide de la déviation, causée par le volume prismatique de l'échantillon, de la lumière de mesure par rapport à la déviation enregistrée lors d'une mesure de calibrage, effectuée préalablement, avec un liquide d'indice de réfraction connu. Un désajustement, intervenu entre temps, de l'optique d'éclairage et d'observation conduit dans ce cas à des erreurs de mesure.

Le DE-OS-40 38 123 décrit un réfractomètre à différentiel dans lequel la cuvette est partagée par une cloison en V, en une chambre de mesure et une chambre de référence, de sorte qu'il se forme deux images fendues sur le capteur de ligne. Du fait de cette subdivision de la cuvette, le volume ou la section transversale disponible pour l'échantillon est très réduit lors des mesures de débit.

Par ailleurs, on connaît des réfractomètres dits totaux, dans lesquels la lumière de mesure parvient sur l'échantillon sous différents angles, contenant l'angle limite de la réflexion totale. L'indice de réfraction est déterminé à l'aide de l'angle limite de la réflexion totale. Un réfractomètre de ce type est décrit dans le EP-OS 0184911. Là aussi, des désajustements, survenant après la mesure de calibrage, des composants optiques, conduisent à des erreurs de mesure. Un autre inconvénient réside dans le fait que le résultat de la mesure n'est déterminé que par une couche de bordure extrêmement mince de l'échantillon. Or, cette couche n'est généralement pas représentative de l'ensemble de l'échantillon, par exemple pour les écoulements laminaires. Des dépôts ou des bulles dans la couche de bordure faussent donc le résultat de la mesure.

L'invention a pour but de réaliser un réfractomètre à lumière transmise du type précité permettant d'éviter les inconvénients des réfractomètres à lumière transmise connus, tout en limitant autant que possible les dispositifs techniques supplémentaires. En particulier, il doit être possible de réaliser une mesure de référence en même temps que la mesure de l'échantillon.

Ce but est atteint suivant l'invention avec un réfractomètre du type précité, du fait que les fenêtres de la cuvette creuse présentent sur la section transversale du faisceau lumineux de collimation, au moins deux zones et en ce que les surfaces intérieures des fenêtres

sont placées dans les deux zones sous des angles différents les unes par rapport aux autres.

Le diamètre du faisceau lumineux de collimation est dans ce cas choisi de manière que les deux, trois ou quatre zones de la cuvette creuse soient éclairées simultanément. La lumière déviée dans différentes directions, dans les différentes zones de la cuvette creuse, est focalisée par un seul objectif en différents points sur le capteur de ligne ou le capteur de surface. Un désajustement de l'optique de reproduction et de l'optique d'éclairage se répercute simultanément sur les positions des points lumineux de toutes les zones, ce qui permet de déterminer une valeur de mesure exempte d'erreurs d'ajustement, à partir des écartements relatifs des points lumineux sur le capteur.

Par rapport au réfractomètre à lumière transmise de la demande précitée du déposant, la complexité technique supplémentaire réside uniquement dans le fait que la face intérieure de l'une des fenêtres de la cuvette présente plusieurs surfaces optiques inclinées différemment les unes par rapport aux autres. De préférence, la cuvette possède une première fenêtre avec deux surfaces planes et parallèles et une seconde fenêtre dont la surface extérieure est parallèle aux surfaces de la première fenêtre. La surface intérieure de la seconde fenêtre peut être également parallèle, dans une zone, à la surface intérieure de la première fenêtre. La lumière passant par cette zone partielle indique alors la position zéro sur le capteur.

Etant donné que les différentes zones sont réalisées par la forme donnée aux surfaces intérieures de la fenêtre d'entrée ou de la fenêtre de sortie, on dispose d'un volume maximum pour loger l'échantillon ou d'une section transversale maximale pour le passage de l'échantillon dans le cas de mesures de débit, avec des dimensions de cuvette aussi petites que possible.

Dans un exemple de réalisation plus avantageux, la surface intérieure de la seconde fenêtre comporte deux zones dans lesquelles cette surface intérieure est inclinée dans le sens opposé, suivant un angle de même grandeur, par rapport à la surface intérieure de la première fenêtre. L'écartement des points lumineux sur le capteur est alors indépendant d'un éventuel désajustement des optiques. On a en outre cet avantage qu'en raison de la déviation, causée par le double prisme, de la lumière, dans des directions opposées, la sensibilité de mesure est doublée.

Etant donné que dans le réfractomètre suivant l'invention, l'indice de réfraction de l'échantillon est déterminé à partir de la position géométrique des points lumineux sur le capteur, par une interprétation supplémentaire de l'intensité de la lumière transmise, il est possible de déterminer la transmission de l'échantillon. Pour obtenir une valeur de référence, nécessaire à cet effet, il est possible de prévoir un parcours lumineux supplémentaire, non influencé par l'échantillon, par exemple dans la paroi latérale de la cuvette.

Après exploitation appropriée des signaux du capteur, l'indice de réfraction et l'absorption de l'échantillon peuvent être représentés simultanément et sans grande complexité supplémentaire optique et mécanique sur une unité d'affichage.

Le réfractomètre peut être un dispositif single-pass dans lequel la lumière de mesure n'est transmise qu'une fois à travers la cuvette. Le capteur est alors placé dans le plan du foyer d'un objectif inséré entre la cuvette et le capteur.

On a toutefois une précision de mesure doublée avec en même temps une complexité moindre, lorsque le capteur est placé dans le plan du foyer, côté éclairage, de l'optique d'éclairage et lorsqu'il est prévu une surface réfléchissante sur le côté, tourné à l'opposé de l'optique d'éclairage, de la cuvette. A cet effet, la

face extérieure de la seconde fenêtre de la cuvette peut être rendue réfléchissante.

En vue du réglage de différentes plages de mesure, la seconde fenêtre de la cuvette ou l'ensemble de la cuvette peut être échangé contre d'autres dans lesquels l'angle d'inclinaison des zones par rapport à l'axe optique est différent. En outre, la cuvette peut être conçue comme une cuvette de circulation.

Diverses autres caractéristiques de l'invention ressortent d'ailleurs de la description détaillée qui suit.

Des formes de réalisation de l'objet l'invention sont représentées, à titre d'exemples non limitatifs, aux dessins annexés.

La fig. 1 est une vue en coupe schématique du parcours du faisceau dans un premier exemple de réalisation de l'invention.

La fig. 2 est une vue à plus grande échelle de la zone côté capteur de l'exemple de réalisation de la fig. 1

La fig. 3 est une vue en perspective d'un second exemple de réalisation avec une cuvette de circulation.

La fig. 4a est une vue en coupe d'une cuvette pour la mesure simultanée de l'indice de réfraction et de l'absorption.

La fig. 4b est une vue en coupe d'une autre cuvette avec fenêtre de sortie interchangeable.

Le réfractomètre de la fig. 1 possède une diode à laser 1 servant de source lumineuse monochromatique dont la lumière éclaire uniformément, par un collecteur 2, un diaphragme à fente 3. Le diaphragme à fente 3 est placé dans le plan du foyer d'un condenseur 4 qui reproduit ainsi à l'infini le diaphragme à fente 3.

Derrière le condenseur 4, la cuvette creuse 7 est placée dans le parcours du faisceau 6 télécentré. La cuvette creuse 7 possède une fenêtre d'entrée 8 côté éclairage, une plaque de verre plane et parallèle dont

les surfaces planes et parallèles 8 à 8b sont orientées perpendiculairement à l'axe optique 5 du condenseur 4. La cuvette 7 possède une seconde fenêtre en verre 9 qui sert à la sortie de la lumière. La face extérieure 9a de la seconde fenêtre 9 ainsi que la zone centrale 9c de la face intérieure sont également orientées perpendiculairement à l'axe optique 5. La fenêtre de sortie 9 possède deux zones de bordure 9b, 9d dans lesquelles chaque face intérieure est inclinée dans un sens opposé, du même angle en valeur absolue, par rapport à l'axe optique 5.

Entre la face intérieure 8b de la fenêtre d'entrée 8 et de la fenêtre de sortie 9, est enfermé le liquide d'essai à analyser. Du fait de l'inclinaison différente de la face intérieure de la fenêtre de sortie dans les zones 9b, 9c, 9d, il se forme à l'intérieur de la cuvette des volumes partiels prismatiques différents, dans lesquels la lumière est déviée dans différentes directions, comme décrit ci-après plus en détail en référence à la fig. 2.

Derrière la cuvette 7, il est prévu un capteur 11 en forme de ligne, une ligne de diodes, dans le plan du foyer d'un objectif 10. Du fait des formes prismatiques différentes des volumes partiels à l'intérieur de la cuvette 7, il se forme sur le capteur 11 dans l'ensemble trois images du diaphragme à fente 3. Dans une unité d'exploitation 12 montée en aval, on calcule l'indice de réfraction de l'échantillon, à partir des positions des images fendues, et le résultat est représenté sur un afficheur 13b.

L'unité d'affichage 13 possède encore un second afficheur 13a qui sert à représenter l'absorption de l'échantillon. Ce second afficheur est utilisé lorsque la cuvette 7 est échangée contre la cuvette de la fig. 4a.

Pour une description plus précise, sur la fig. 2, à chaque face intérieure 9b, 9c, 9d inclinée différemment, de la fenêtre de sortie 9, il est affecté un faisceau partiel, désigné par 6b, 6c, 6d, du faisceau

lumineux 6 de collimation. Le faisceau partiel 6c central, qui traverse la zone 9c centrale, parallèle aux faces 8a, 8b de la fenêtre d'entrée, produit à travers l'objectif 10, une image fendue 11c, sur l'axe optique 5. Les deux faisceaux partiels 6b, 6d extérieurs sont déviés sur les surfaces partielles 9b, 9d de la fenêtre de sortie, d'un même angle, dans des directions opposées. L'objectif produit, à partir de ces faisceaux déviés, deux autres images fendues 11b, 11d, sur le capteur 11.

Dans le cas d'une modification éventuelle de l'orientation de l'objectif 10 par rapport au condenseur, non représenté ici, les positions des images fendues 11b, 11c, 11d varient dans la même mesure. Leurs écartements réciproques restent toutefois constants. L'exploitation qui s'ensuit de ces écartements n'est donc pas entachée d'erreurs de désajustement.

Dans le cas d'une rotation de la cuvette 7 autour d'un axe, perpendiculaire au plan du dessin, l'image fendue 11c reste fixe, tandis que les écartements des images fendues 11b, 11d par rapport à l'image fendue 11c varient différemment. En tenant compte de ces variations différentes de l'écartement, l'indice de réfraction calculé ne comporte pas d'erreurs qui sont causées par une orientation erronée de la cuvette 7 par rapport à l'axe optique 5.

L'exemple de réalisation représenté sur la fig. 3 fonctionne en auto-collimation. La cuvette de circulation 27 dont les arrivées et les départs sont désignés respectivement par 30 et 31, correspond pour l'essentiel aux cuvettes précédemment décrites. Mais ici, la surface de sortie 29a, parallèle aux deux faces de la fenêtre d'entrée 28, de la seconde fenêtre 29 est rendue réfléchissante. Dans le plan du foyer, côté éclairage, du condenseur 24, un diaphragme à fente 23 et une ligne de diodes 32 sont montés superposés sur un support commun. Le diaphragme à fente est uniformément éclairé par la source lumineuse 21 et le collecteur 22.

Le condenseur 24 reproduit à nouveau la fente 23 à l'infini. Le faisceau lumineux de collimation traverse l'échantillon, après réflexion sur la face extérieure 29a de la seconde fenêtre de la cuvette, une deuxième fois dans le sens inverse. Le condenseur 24, qui sert ici en même temps d'objectif de reproduction, produit sur la ligne de diodes 32 trois images fendues écartées les unes des autres. L'interprétation elle-même s'effectue de manière analogue à l'exemple précédemment décrit, mais il est à noter qu'en raison du double passage, la déviation de la lumière est doublée.

La fig. 4b représente une cuvette 34 avec fenêtre de sortie 35 interchangeable. La fenêtre de sortie 35 possède une zone de bordure 36 élargie par laquelle elle est fixée sur les faces frontales des parois latérales 38 de la cuvette 34. Entre la zone de bordure 36 et les parois latérales 38 il est prévu une bague d'étanchéité 37.

Suivant la mesure à effectuer, la fenêtre de sortie 35 peut être échangée contre d'autres fenêtres de sortie dans lesquelles par exemple les faces intérieures 35a, 35b sont inclinées l'une par rapport à l'autre sous un autre angle, ce qui permet de régler une autre plage de mesures et une autre résolution. En particulier, il est possible de prévoir des fenêtres de sortie dans lesquelles les faces intérieures inclinées sont conçues à la manière d'une grille échelette, l'écartement des gorges pouvant toutefois être choisi supérieur, jusqu'à quelques millimètres, à la longueur d'onde de la lumière. La longueur du parcours optique dans l'échantillon et donc l'absorption, est à peu près constante sur toute la section transversale de la cuvette.

La cuvette 14 de la fig. 4a possède une fenêtre de sortie 15 avec une face intérieure 15b parallèle aux faces de la fenêtre d'entrée 16 et une face intérieure 15a, inclinée par rapport à la première. Une paroi latérale 14a de la cuvette 14 est plus épaisse. A travers

cette paroi latérale 14a, un faisceau partiel non influencé par le liquide échantillon, parvient sur le capteur à lignes. L'intensité de l'image fendue correspondante sert de référence pour la mesure de l'absorption. L'absorption elle-même est déterminée à l'aide de l'intensité de la lumière transmise par la zone 15b. En même temps, la position de cette image fendue sert de référence pour la mesure de l'indice de réfraction. Pour la séparation dans l'espace des différentes images fendues, les faces frontales 14b, 14c de la paroi latérale, servant de parcours du faisceau de référence, sont inclinées les unes par rapport aux autres.

Etant donné que l'indice de réfraction des liquides dépend fortement de la température, il convient de procéder à une mesure de la température dans la cuvette. La température de l'échantillon peut alors aussi être représentée sur l'unité d'affichage 13 (fig. 1). Mais il est possible aussi de maintenir constante la température de la cuvette, par un circuit de réglage connu en soi.

REVENDICATIONS

1. Réfractomètre comportant une source lumineuse (1), une optique d'éclairage (4) pour produire un faisceau lumineux de collimation, une cuvette creuse (7) avec deux fenêtres (8, 9) transparentes, servant à l'entrée et à la sortie de la lumière, le volume compris entre les surfaces intérieures (8b, 9b, 9c, 9d), servant à loger ou à faire passer l'échantillon à analyser, et comportant un capteur de ligne ou de surface (11) présentant un grand nombre de zones enregistrant indépendamment les unes des autres, pour la détection des déviations de la lumière transmise par la cuvette creuse (7), caractérisé en ce que les fenêtres (8, 9) de la cuvette creuse présentent sur la section transversale du faisceau lumineux (6) de collimation, au moins deux zones et en ce que les surfaces intérieures (9b, 9c, 9d) de la fenêtre (9) sont placées dans les deux zones sous des angles différents les unes par rapport aux autres.

2. Réfractomètre selon la revendication 1, caractérisé en ce que les surfaces intérieures (8b, 9c) des fenêtres (8, 9) sont disposées parallèlement entre elles dans une zone.

3. Réfractomètre selon la revendication 1, caractérisé en ce que les surfaces intérieures (9b, 9c) des fenêtres (9) sont disposées dans les deux zones sous des angles opposés, de même grandeur.

4. Réfractomètre selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'une troisième zone avec surfaces intérieures (9c) parallèles entre elles des fenêtres (8, 9) est prévue.

5. Réfractomètre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est prévu un parcours du faisceau (14a) avec parcours de lumière non influencé par l'échantillon.

6. Réfractomètre selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le capteur de

lignes ou de surface (11) est placé dans le plan du foyer d'un objectif (10) situé en amont.

7. Réfractomètre selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le capteur de lignes ou de surface (32) est placé dans le plan du foyer, côté source lumineuse, de l'optique d'éclairage (24) et en ce qu'une surface (29a) réfléchissante est prévue sur le côté, tourné à l'opposé de l'optique d'éclairage (24), de la cuvette (27).

8. Réfractomètre selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'une des fenêtres (35) de la cuvette (34) est interchangeable.

9. Réfractomètre selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce qu'il est prévu une unité d'exploitation (12) et d'affichage (13) pour la représentation simultanée de l'indice de réfraction et de l'absorption de l'échantillon.

10. Réfractomètre selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la cuvette est une cuvette de circulation (27).

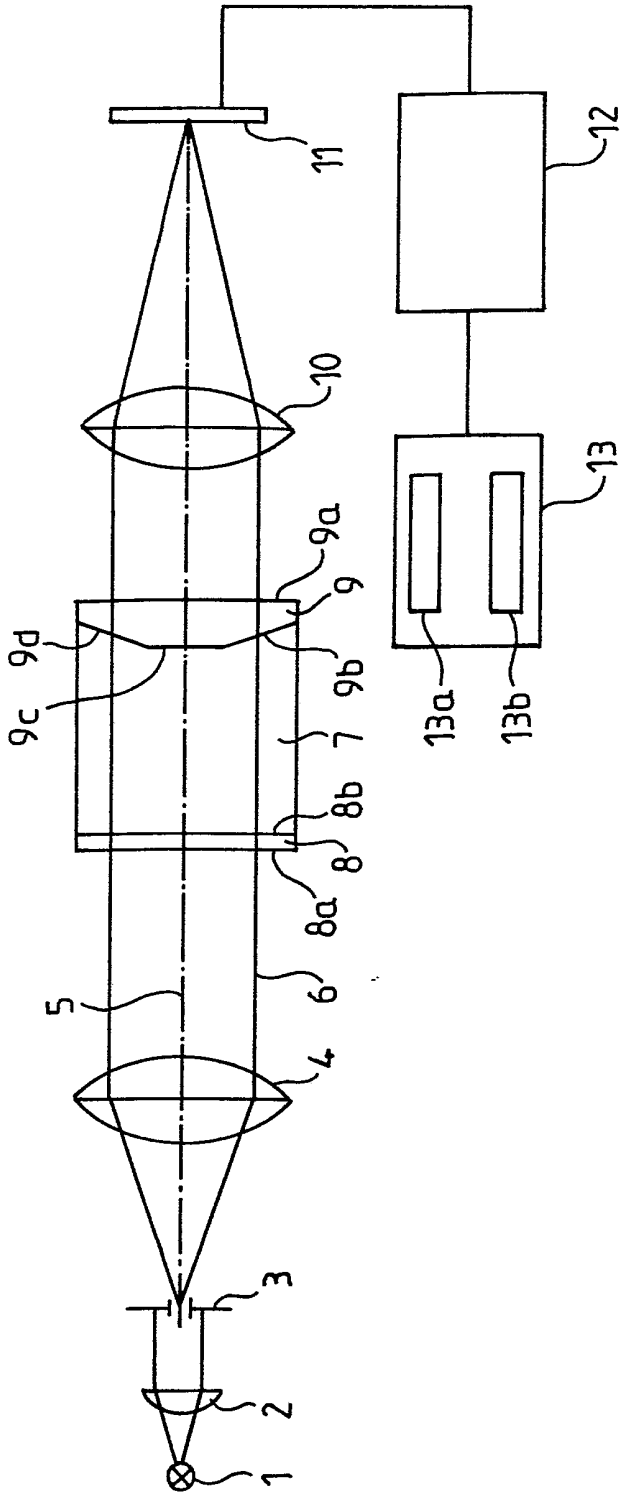


FIG. 1

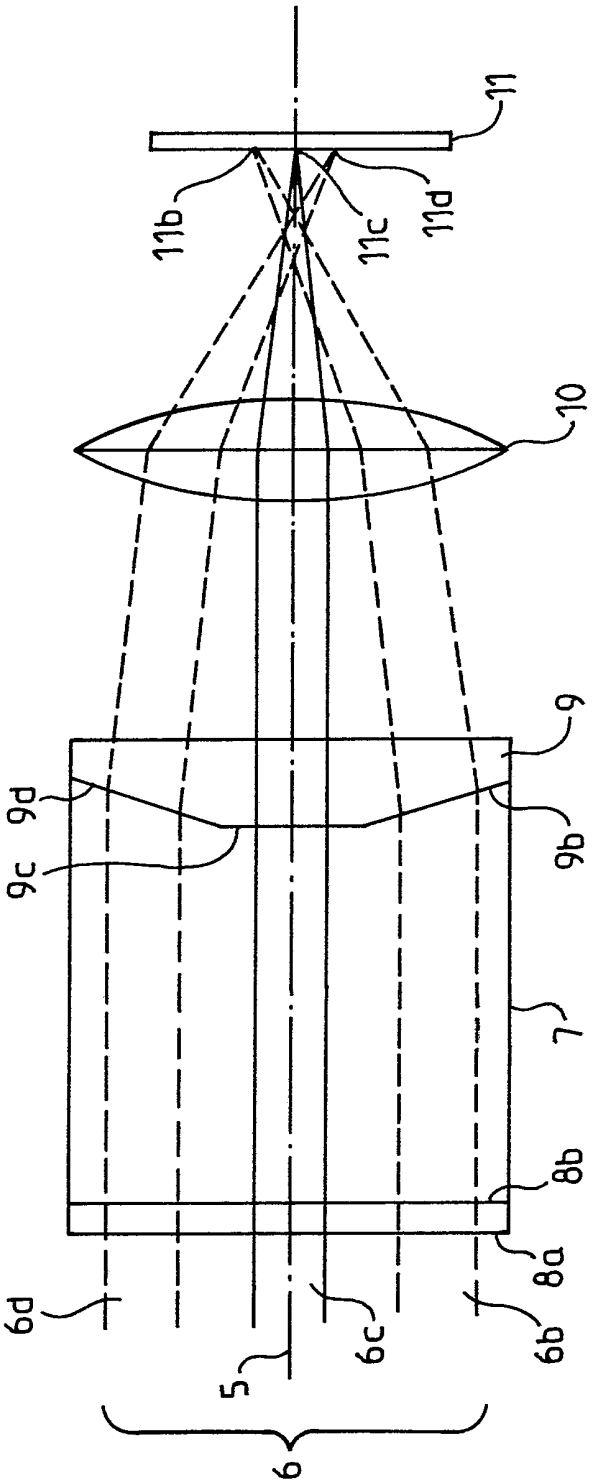


FIG. 2

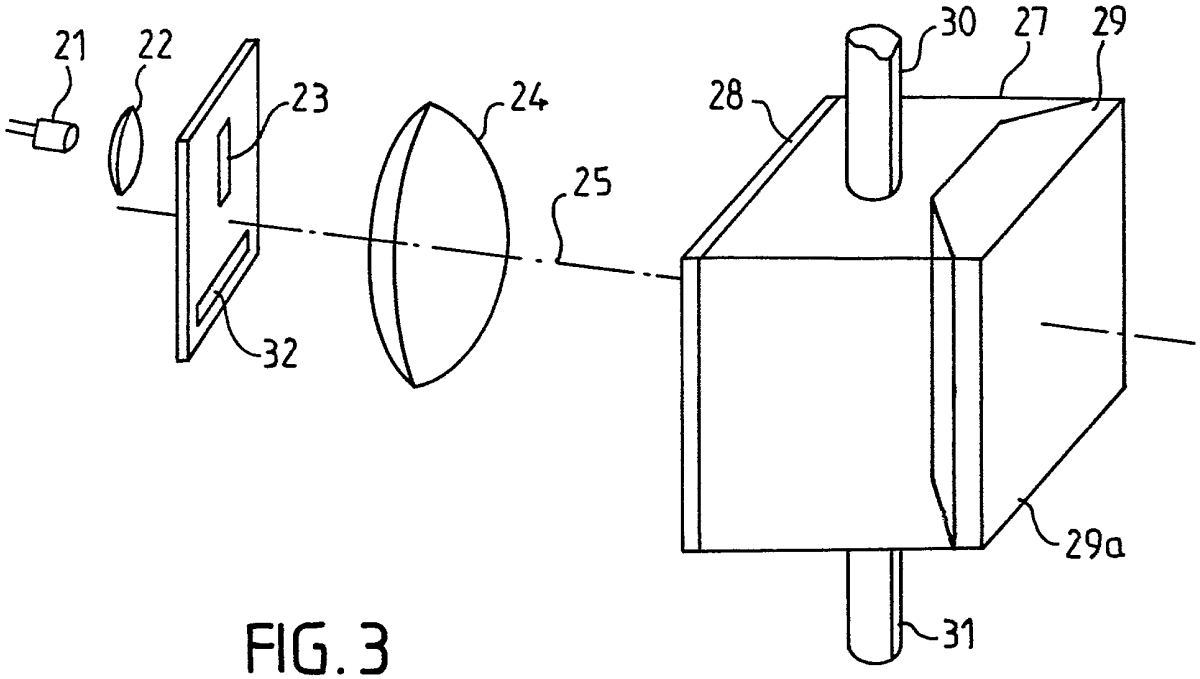


FIG. 3

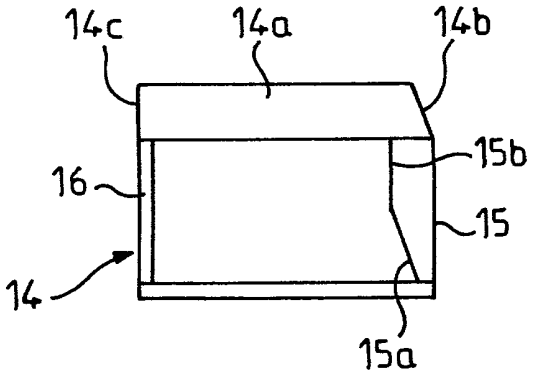


FIG. 4a

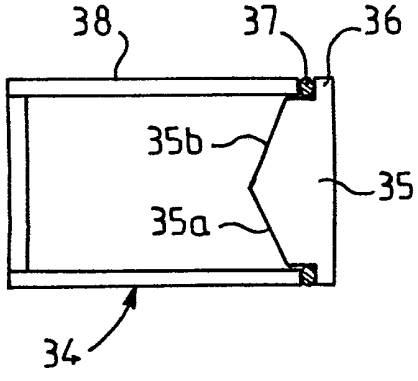


FIG. 4b