(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 571 144**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **84 15047**

(51) Int Cl⁴ : G 01 N 21/65.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 1er octobre 1984.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 14 du 4 avril 1986.

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

(71) Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.* — FR.

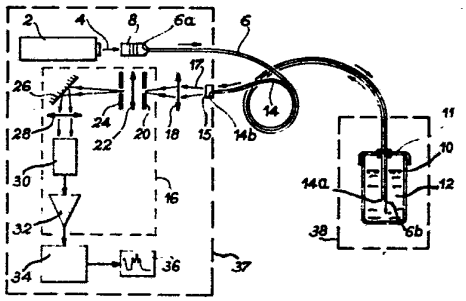
(72) Inventeur(s) : Quy Dao Nguyen, Michel Jouan, Pascal Plaza et Jean Robieux.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Brevatome.

(54) Dispositif notamment de multi-mesure pour analyser à distance et *in situ*, un échantillon par spectrométrie Raman.

(57) Ce dispositif comprend des moyens 2 pour produire une lumière monochromatique 4, des moyens 8 pour injecter la lumière monochromatique à une première extrémité 6*a* d'une première fibre optique 6, la seconde extrémité 6*b* étant située en regard de l'échantillon à analyser 12, au moins une seconde fibre optique 14, dont une première extrémité 14*a* est apte à recevoir la lumière réémise par l'échantillon 12, un spectromètre Raman 16 pour analyser la lumière réémise par l'échantillon, ce spectromètre 16 comportant des moyens 22 pour sélectionner une longueur d'onde de la lumière réémise, cette longueur étant caractéristique de l'une des espèces chimiques constituant l'échantillon à analyser, et des moyens 30 pour détecter le signal lumineux sélectionné et transformer celui-ci en un signal électrique correspondant.



FR 2 571 144 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

DISPOSITIF NOTAMMENT DE MULTI-MESURE POUR ANALYSER, A DISTANCE ET IN SITU, UN ECHANTILLON PAR SPECTROMETRIE RAMAN

La présente invention a pour objet un dispositif notamment de multi-mesure pour analyser, à distance et in situ, un échantillon par spectrométrie Raman.

De façon plus précise, l'invention se rapporte à un dispositif permettant de faire, à distance et en temps réel, l'analyse non destructive d'échantillons se présentant sous forme monophasée ou multiphasée en utilisant le rayonnement réémis ou diffusé par lesdits échantillons. Pour des échantillons monophasés ou homogènes, le dispositif de l'invention permet de faire des dosages chimiques qualitatifs ou quantitatifs et notamment de déterminer, de façon séquentielle ou continue et en temps réel, la concentration de plusieurs espèces chimiques, constituant lesdits échantillons, ceux-ci étant soit liquides, soit solides, ou bien la pression partielle de ces espèces chimiques lorsque les échantillons se trouvent à l'état gazeux.

En particulier, le dispositif de l'invention permet de suivre les variations de la concentration de certaines espèces chimiques lors d'une réaction chimique par exemple.

Pour un échantillon multiphasé ou hétérogène, le dispositif de l'invention permet de réaliser à distance, une image micrographique ou une cartographie d'une ou de plusieurs espèces chimiques polyatomiques données, que ce soit une molécule, un cristal ou un ion, constituant ledit échantillon. Ceci permet de déterminer la répartition spatiale dans un plan d'observation donné, d'une ou plusieurs espèces chimiques constituant l'échantillon.

Pour des échantillons monophasés ou multiphasés, il est aussi possible de déterminer, à distance, grâce au dispositif de l'invention, la température à laquelle

se trouvent portés ces échantillons, par exemple au cours d'un traitement thermique quelconque.

Le dispositif de l'invention permet de réaliser des mesures in situ et à distance, notamment de milieux nocifs, dangereux et/ou inaccessibles. En particulier, il peut être avantageusement utilisé dans les industries chimiques (réacteurs, gaz de cheminées), les industries agro-alimentaires (bioréacteurs), les industries nucléaires (déchets, étude des milieux radioactifs), les industries lourdes (hauts fourneaux), les industries pharmaceutiques (contrôle de médicaments), dans les sciences de la terre (vulcanologie, formation de minéraux), dans les phénomènes de corrosion sous-marines (étude des fonds de fissures), dans les phénomènes de combustion (étude des flammes), en génie civil, etc.

Comme dispositifs permettant de faire de l'analyse chimique à distance et in situ, on connait des dispositifs du type photomètre ou spectrophotomètre destinés uniquement à mesurer la concentration d'espèces chimiques en solution, la solution étant une solution homogène. Ces dispositifs, basés sur les phénomènes d'absorption de lumière monochromatique par une espèce chimique, posent des problèmes importants d'alignement des différents éléments optiques constituant ces dispositifs. De plus, ces dispositifs sont uniquement destinés à mesurer la concentration d'espèces chimiques en solution; ils ne peuvent nullement être utilisés pour analyser chimiquement un échantillon solide ; ceci étant d'autant plus vrai lorsque ce dernier est un échantillon multiphasé. En particulier, il est difficile de réaliser avec ces dispositifs une image sélective de une ou plusieurs espèces chimiques constituant un échantillon multiphasé.

On connait aussi des dispositifs d'analyse basés sur la diffusion, ou effet Raman, par un échantillon

permettant d'obtenir une image micrographique, fournissant une carte de la distribution d'une espèce chimique. Un tel dispositif a notamment été décrit dans une demande de brevet n° BF 76 21539 déposée le 2 Juillet 1976 au nom de l'ANVAR. Malheureusement, ce dispositif est relativement complexe et il ne permet pas l'analyse d'un échantillon in situ, par exemple situé dans une enceinte étanche, et à distance, ni d'effectuer une analyse multi-site.

La présente invention a justement pour objet un dispositif permettant d'effectuer des analyses chimiques, à distance et in situ, d'un échantillon par spectrométrie Raman. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, liquide ou solide et être monophasé (ou homogène) ou multiphasé (ou hétérogène).

Plus précisément, l'invention a pour objet un dispositif pour analyser, à distance et in situ, un échantillon par effet Raman, caractérisé en ce qu'il comprend :

- des moyens pour produire une lumière monochromatique,
- des moyens pour injecter la lumière monochromatique à une première extrémité d'une première fibre optique, la seconde extrémité étant située en regard de l'échantillon à analyser,
- au moins une seconde fibre optique dont une première extrémité est apte à recevoir la lumière réémise par l'échantillon,
- un spectromètre Raman pour analyser la lumière sortant par la seconde extrémité de la seconde

fibre optique, ce spectromètre comportant des moyens pour sélectionner au moins une longueur d'onde de la lumière sortant de la seconde extrémité de la seconde fibre optique, cette longueur d'onde étant caractéristique de l'une des espèces chimiques constituant l'échantillon à analyser, et éventuellement des moyens pour détecter le signal lumineux sélectionné et transformer celui-ci en un signal électrique correspondant.

Ce dispositif relativement simple ne pose aucun problème en ce qui concerne l'alignement des différents éléments optiques le constituant. Par ailleurs, il permet de réaliser l'analyse à distance et in situ contrairement au dispositif de l'art antérieur utilisant l'effet Raman.

La présente invention a aussi pour objet un dispositif permettant d'effectuer des mesures multi-sites partout où la connaissance en temps réel et en plusieurs points de la composition chimique d'un échantillon homogène ou de la distribution spatiale d'une espèce polyatomique donnée (molécules, cristal ou ion) d'un échantillon hétérogène est nécessaire.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un dispositif pour analyser à distance et in situ n échantillons distincts par spectrométrie Raman se caractérisant en ce qu'il comprend :

- des premiers moyens pour produire une lumière monochromatique,

- n boucles d'analyse, chaque boucle associée à un unique échantillon comportant une première fibre optique dont une première extrémité est située en regard de l'échantillon correspondant et au moins une seconde fibre optique dont une première extrémité est apte à recevoir la lumière réémise par ledit échantillon correspondant,

- des seconds moyens pour injecter la lumière monochromatique à la seconde extrémité de la première fibre optique de la bouche d'analyse de l'échantillon que l'on désire analyser,

- des troisièmes moyens pour diriger la lumière sortant par la seconde extrémité de la seconde fibre optique de la boucle d'analyse de l'échantillon que l'on désire analyser vers un spectromètre Raman, ce dernier comportant des moyens pour sélectionner au moins une longueur d'onde de la lumière sortant de la seconde fibre optique de la boucle d'analyse de l'échantillon que l'on désire analyser, ladite longueur d'onde étant caractéristique de l'une des espèces chimiques constituant l'échantillon que l'on désire analyser, et éventuellement des moyens pour détecter le signal lumineux sélectionné et transformer celui-ci en un signal électrique correspondant.

De façon avantageuse, ce dispositif comprend un système pour commander d'une part, les second et troisième moyens afin de permettre d'analyser successivement les n échantillons, via les boucles de mesure associées, et d'autre part, les moyens de sélection de la longueur d'onde.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du dispositif de l'invention, celui-ci comprend des moyens pour focaliser la lumière sortant par la seconde extrémité de la première fibre optique de la boucle d'analyse de l'échantillon que l'on désire observer sur ou dans ledit échantillon. De façon avantageuse, des moyens pour effectuer un déplacement relatif entre le point de focalisation et l'échantillon à analyser sont prévus. Ceci permet de réaliser, sur des moyens de visualisation appropriés, une image point par point représentant la

distribution d'une ou plusieurs espèces chimiques, dans un plan donné, entrant dans la composition de l'échantillon analysé dans le cas où celui-ci est multiphasé.

Dans le cas d'un échantillon monophasé, le dispositif de l'invention permet la détermination des concentrations des espèces chimiques constituant cet échantillon, à condition que le dispositif de l'invention comprenne un dispositif permettant de traiter le signal électrique issu du spectromètre.

Selon un autre mode préféré de réalisation du dispositif de l'invention, celui-ci comprend plusieurs fibres optiques pour recevoir la lumière diffusée par un échantillon.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre donnée à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures annexées, dans lesquelles :

- la figure 1 représente schématiquement un dispositif conformément à l'invention permettant de déterminer la concentration des espèces chimiques contenues dans un milieu homogène et/ou la température de celui-ci ; la figure la illustre l'emploi de plusieurs fibres collectrices ;

- la figure 2 représente schématiquement un dispositif conformément à l'invention permettant de réaliser une cartographie d'une ou plusieurs espèces chimiques contenues dans un liquide multiphasé ;

- la figure 3 représente schématiquement un dispositif conformément à l'invention permettant de réaliser une cartographie d'une ou plusieurs espèces chimiques d'un échantillon solide multiphasé ; et

- la figure 4 représente schématiquement, en perspective, un dispositif conforme à l'invention permettant d'analyser plusieurs échantillons distincts.

Sur la figure 1, on a représenté schématiquement un dispositif conformément à l'invention permettant de déterminer la concentration des espèces chimiques constituant un échantillon monophasé et/ou la température de celui-ci notamment lors d'un traitement thermique.

Ce dispositif comprend une source lumineuse 2 engendrant un faisceau de lumière 4 monochromatique dont la longueur d'onde λe se situe dans le visible ou proche ultra-violet ou proche infra-rouge. Comme source de lumière, on peut utiliser une source laser fonctionnant en continu ou bien en impulsions tel qu'un laser à argon développant une puissance maximale de 1 W et émettant un faisceau lumineux ayant une longueur d'onde de 488 nanomètres.

Le faisceau lumineux monochromatique 4 est injecté à l'extrémité 6a d'une fibre optique 6, par l'intermédiaire d'un dispositif approprié 8, tel qu'un condenseur, ou une lentille convergente ou mieux un objectif de microscope. Afin de capter le maximum de lumière issue de la source 2, la fibre optique 6 peut être une fibre optique dont le coeur est relativement épais par exemple de 50 à 600 µm de diamètre. L'autre extrémité 6b de la fibre optique 6 plonge dans une cuve 10 dont les parois internes peuvent être noircies pour éviter la lumière parasite. Cette cuve fermée d'un couvercle 11 muni d'une ouverture pour laisser passer les fibres optiques, contient un échantillon homogène 12 à analyser, comme par exemple un mélange chimique liquide.

Le faisceau lumineux monochromatique 4 transporté par la fibre 6, appelée aussi fibre excitatrice, interagit avec l'échantillon 12 excitant ainsi les molécules de celui-ci. La désexcitation des molécules est accompagnée d'une diffusion de la lumière reçue, cette lumière diffusée contenant, outre la radiation excitatrice de longueur d'onde λe, des radiations de longueurs différentes constituant les raies Raman,

ces raies étant caractéristiques de chaque espèce chimique contenue dans le mélange liquide 12.

Une fibre optique 14 plongeant aussi dans l'échantillon 12 permet de capter, par son extrémité 14a la lumière réémise par ledit échantillon 12. Cette fibre optique 14 permet de transporter la lumière réémise par le milieu 12 vers un spectromètre Raman 16, via une optique de transfert 18, telle qu'un condenseur ou une lentille focalisante. Le dispositif 15 situé à l'extrémité 14b de la fibre collectrice 14 est un bloc de maintien ou un support de fibre.

Ce spectromètre Raman 16 permet d'analyser la lumière 17 sortant de l'extrémité 14b de la fibre optique 14, appelée aussi fibre collectrice. Ce spectromètre 16, qui peut être un spectromètre monocanal ou multicanal, est constitué, dans l'ordre, d'une fente d'entrée 20, d'un dispositif 22 tel qu'un filtre interférentiel et/ou un monochromateur suivi d'une fente de sortie 24. Le dispositif 22 permet de sélectionner une longueur d'onde de la lumière réémise 17 par le milieu 12, puis transmise par la fibre optique 14. Cette longueur d'onde est caractéristique de l'une ou éventuellement de plusieurs espèces chimiques constituant le milieu 12.

Après renvoi de la lumière monochromatique, sélectionnée par le dispositif 22, par un miroir 26, celle-ci est dirigée sur un dispositif de focalisation 28 tel qu'un condenseur ou une lentille de focalisation de façon à former un faisceau de lumière qui peut être détecté par un dispositif 30 du type photomultiplicateur ou barrette de photodiodes. Ce détecteur 30 permet de transformer le signal lumineux monochromatique, sélectionné par le dispositif 22, et de le transformer en un signal électrique correspondant.

Après amplification de ce signal électrique

par un amplificateur 32, ce signal peut être envoyé dans un microordinateur 34 qui permet de déterminer l'intensité de la lumière 17 diffusée par une espèce chimique du milieu homogène 12 et d'en déduire, par exemple par comparaison avec des courbes d'étalonnage, la concentration, dans le cas d'un milieu solide ou liquide, ou la pression partielle, dans le cas d'un milieu gazeux. Ce microordinateur permet aussi, si nécessaire, de commander le dispositif 22 de sélection de la longueur d'onde de la lumière réémise par l'échantillon 12.

Le résultat de l'analyse peut être visualisé par exemple sur un dispositif 36 du type enregistreur commandé par le microordinateur 34.

Afin d'améliorer le rendement du dispositif d'analyse, décrit ci-dessus, on peut avantageusement utiliser plusieurs fibres optiques 14 de façon à collecter le maximum de signaux lumineux réémis par le milieu 12 ; cette lumière qui est une lumière diffusée présente généralement une intensité relativement faible.

Comme représenté sur la figure 1a, ces fibres collectrices 14 peuvent être disposées à proximité de la fibre excitatrice 6 et par exemple disposées tout autour de ladite fibre 6.

Pour améliorer encore les résultats d'analyse, les fibres optiques 14, porteuses du spectre Raman sont de préférence polies au ras de leur gaine externe de protection afin d'éviter une pollution latérale de ces fibres par le propre spectre Raman du matériau constituant ces fibres, celui-ci étant généralement de la silice vitreuse.

Pour ces mêmes raisons, les fibres collectrices 14 seront placées le plus près possible de la fibre excitatrice 6, et notamment côte à côte, et de

façon à être légèrement en retrait de la fibre excitatrice ; ceci est illustré sur la figure 1.

Le dispositif décrit ci-dessus permet notamment de déterminer la concentration d'une ou plusieurs espèces chimiques d'un milieu liquide ou solide homogène ou bien la pression partielle d'une ou plusieurs espèces chimiques d'un milieu gazeux. Cette détermination est réalisée à distance, c'est-à-dire que le centre d'analyse 37 contenant la source lumineuse 2, les optiques 8, 18 pour condenser la lumière, le spectromètre Raman 16, le microcalculateur 34 et l'enregistreur 36, est relativement éloigné du site de mesure 38 contenant l'échantillon 12 à analyser. Par ailleurs, cette détermination est réalisée in situ et en temps réel.

Le dispositif ci-dessus a notamment permis de doser du glucose en solution présentant une concentration de 0,5 à 2 mol/l. Ces concentrations ont pu être déterminées avec une précision de 10 % en un temps relativement court de 3 min, le centre d'analyse 37 et le site de mesure 38 étant distants de 40 m.

En plus de la détermination de la concentration de une ou plusieurs espèces chimiques d'un échantillon homogène, le dispositif représenté sur la figure 1, peut être employé pour déterminer la température d'un échantillon par exemple au cours d'un traitement thermique de celui-ci. Cette détermination peut être effectuée en utilisant le rapport des intensités des raies Stokes et anti-Stokes ou celui des bandes chaudes et froides, selon les cas. Il peut aussi être utilisé pour obtenir le spectre Raman global d'un échantillon homogène.

Sur la figure 2, on a représenté un autre dispositif, conforme à l'invention, permettant d'analyser un matériau hétérogène ou multiphasé et en particulier un liquide en vue par exemple d'obtenir une cartographie ou une image de une ou plusieurs espèces chimiques constituant l'échantillon à analyser ou bien

d'étudier les phénomènes de surface (analyse chimique des interfaces liquide -liquide).

Ce dispositif comprend, comme précédemment, une source lumineuse 2 telle qu'un laser à Argon, émettant un faisceau de lumière monochromatique 4 qui, via un dispositif d'injection 8 du type condenseur, peut être transmis à un milieu 12, contenu par exemple dans une cuve 10, à faces transparentes et fermée par un couvercle 11 comportant une ouverture pour le passage des fibres optiques, au moyen d'une fibre optique excitatrice 6. A l'extrémité 6b de la fibre optique excitatrice 6, située en regard du milieu 12 à analyser, se trouve un dispositif 40 jouant le rôle de condenseur, tel qu'un objectif de microscope.

Ce dispositif 40 permet de rendre le faisceau lumineux monochromatique, sortant de ladite extrémité 6b de la fibre optique 6, approximativement parallèle, ce faisceau parallèle étant ensuite focalisé en un point F, situé dans la cuve 10 contenant le milieu 12 à analyser, au moyen d'une lentille convergente 42. Suivant le type d'analyse désirée, la tache focale F peut être plus ou moins large.

En regard de la tache focale F, est disposée l'extrémité 14a d'une fibre optique 14, ou mieux de plusieurs fibres optiques, servant à capter la lumière réémise par le milieu 12, suite à l'interaction de la lumière monochromatique 4, transmise puis focalisée au point F, avec ledit milieu. En particulier, la fibre optique 14, plongeant dans la cuve 10 peut être orientée perpendiculairement au faisceau lumineux sortant de l'extrémité 6b de la fibre excitatrice, à environ un 1/2 mm du point de focalisation F. La lumière 17 captée par la fibre 14 est ensuite envoyée sur le spectromètre Raman 16, via un dispositif de

transfert 18 du type condenseur.

Ce spectromètre 16, de même constitution que celui décrit précédemment en regard de la figure 1, permet d'analyser la lumière réémise ou diffusée par le milieu 12 à analyser en la transformant sous la forme d'un signal lumineux monochromatique, dont la longueur d'onde est caractéristique de l'une ou éventuellement de plusieurs espèces chimiques contenues dans le milieu 12, puis en transformant ce signal lumineux sélectionné en un signal électrique correspondant. Le signal électrique fourni par le spectromètre 16 est ensuite envoyé sur un microordinateur 34 permettant le stockage et le traitement de ce signal électrique.

Le signal électrique traité peut ensuite être envoyé sur un dispositif de visualisation 43, tel qu'un écran de télévision, sur une plaque ou un film photographique pour former un point image du milieu 12 dans le plan d'observation XY de celui-ci, c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à la fibre optique 14 passant par le point de focalisation F. La dimension du point image est égale à la dimension de la tache de focalisation F. Afin de représenter une image complète ou une cartographie de tout l'échantillon 12, dans le plan d'observation XY, des moyens pour effectuer un déplacement relatif entre le point de focalisation F et le milieu 12 peuvent être prévus.

Pour effectuer ce déplacement relatif, on peut utiliser par exemple un support 46 mobile en translation, supportant le récipient 10 contenant le milieu 12, le point de focalisation F étant maintenu fixe, ou bien un système de type connu permettant de déplacer le point de focalisation en jouant notamment sur la lentille de focalisation 42, comme schématisé par les flèches D. Le déplacement relatif entre le point de focalisation F et le milieu à analyser 12

permet de former une image point par point dudit milieu dans le plan d'observation XY.

Pour connaître la répartition spatiale des différentes espèces chimiques constituant le milieu 12, il est possible de modifier la profondeur d'observation du milieu 12, c'est-à-dire du plan d'observation XY, et d'analyser comme précédemment l'échantillon 12 dans ce nouveau plan d'observation, et en reproduisant une image point par point sur les moyens de visualisation 43.

Au cas où l'on désirerait obtenir une image instantanée de la répartition spatiale des différentes espèces chimiques constituant le milieu 12, il est possible d'utiliser un dispositif tel que la microsonde objet du brevet cité précédemment.

Afin d'obtenir une image aussi précise que possible, il est préférable que le milieu 12 à analyser soit plongé dans l'obscurité pour éviter que la fibre collectrice 14, ou les fibres collectrices, collectent de la lumière parasite, ne provenant pas de la diffusion par le milieu 12.

La résolution de l'image obtenue sur les moyens de visualisation 43 est d'autant plus grande que le diamètre de coeur de la fibre excitatrice 6 est plus faible et que le grossissement de la lentille de focalisation 42 est plus grand. Cependant, l'utilisation d'un grossissement élevé va à l'encontre d'une bonne accessibilité de la fibre collectrice 14 à l'échantillon du fait que la distance focale de cette lentille 42 est courte.

Compte tenu de l'état actuel des fibres optiques (dimension minimum de 6 µm de coeur), il est possible d'obtenir une résolution de 2 à 3 µm, sans grande perte de rendement due à l'injection de la lumière issue du laser 2 dans la fibre excitatrice 6 et sans nuire à l'accessibilité et la maniabilité de la fibre collectrice 14.

Comme précédemment, le centre d'analyse 37 peut être situé à une distance relativement élevée du site de mesure 38 dans lequel se trouve le milieu à analyser.

Sur la figure 3, on a représenté schématiquement un dispositif conformément à l'invention, permettant d'analyser un échantillon solide hétérogène ou multiphasé pour effectuer notamment une cartographie des différentes espèces chimiques le constituant.

Ce dispositif comprend comme précédemment, une source de lumière monochromatique 2 émettant un faisceau de lumière visible 4 qui peut être transmis, via un dispositif 8 tel qu'un objectif de microscope, par une fibre optique 6 à un échantillon solide 48. Le dispositif 45 situé à l'extrémité 6b de la fibre optique 6 est un bloc de maintien de ladite fibre. La lumière monochromatique sortant de l'extrémité 6b de la fibre optique 6 est ensuite transformée en un faisceau de lumière approximativement parallèle grâce à un condenseur ou une lentille focalisante 41 puis est dirigée sur un dispositif 44, du type filtre interférentiel ou monochromateur.

Ce dispositif 44 permet d'éliminer les radiations parasites dues à une diffusion Raman de la fibre optique 6. Il est surtout nécessaire pour l'analyse d'échantillons solides qui donnent un faible spectre Raman situé préférentiellement dans les longueurs d'onde élevées.

La lumière monochromatique issue du dispositif 44 est ensuite focalisée en un point F se trouvant à la surface ou à l'intérieur de l'échantillon 48, lorsque la nature de celui-ci le permet, au moyen d'une lentille de focalisation 42. La lumière réémise 17 par l'échantillon 48 peut être transmise à un spectromètre Raman 16, situé à distance dudit échantillon 48, au moyen d'une ou plusieurs fibres optiques collectrices 14, posées par exemple à la surface de l'échantillon solide 48 et à proximité du point de focalisation F, suivies du condenseur 18.

Comme précédemment, ce spectromètre 16, qui peut être du type monocanal ou multicanal, permet de sélectionner respectivement une ou plusieurs longueurs d'onde de la lumière transmise par la (ou les fibres) 14, cette ou ces longueurs d'onde étant caractéristiques respectivement de l'une ou plusieurs des espèces chimiques constituant l'échantillon solide 48, ainsi que de détecter le signal lumineux sélectionné et de le transformer en un signal électrique correspondant. Ce signal électrique est ensuite envoyé sur le microordinateur 34 connecté à un dispositif de visualisation 43.

Afin de réaliser une cartographie ou image d'une ou plusieurs espèces chimiques entrant dans la constitution de l'échantillon 48, solide et hétérogène, il est possible d'effectuer comme précédemment, un déplacement relatif entre le point de focalisation F et l'échantillon 48. L'image visualisée par exemple sur l'écran 43 est formée point par point. Ceci peut

être obtenu soit en déplaçant l'échantillon dans le plan XY d'observation de celui-ci, les éléments optiques et notamment la lentille 42 restant fixes, soit en déplaçant la lentille 42 et donc le point focal F, l'échantillon 48 étant alors maintenu fixe. Dans le premier cas, l'échantillon 48 peut être fixé sur un support 50 mobile en translation.

La résolution spatiale de l'image obtenue sur l'écran de visualisation 43 est, comme précédemment, égale au diamètre de la tache de focalisation F, celle-ci étant elle-même fonction du diamètre de coeur de la fibre optique excitatrice 6, et du grandissement de l'optique de focalisation 42.

Le dispositif représenté sur la figure 3 permet certes d'analyser de façon distinctive des phases solides, à distance et in situ, avec possibilités de cartographie, mais il permet aussi d'étudier des phénomènes de surfaces.

Avec une fibre optique 6 ayant un diamètre de coeur de 6µm et une lentille 42 ayant un grossissement de 3, il est possible d'obtenir une résolution d'environ 2µm.

Le dispositif selon l'invention décrit précédemment, permettant l'analyse chimique par spectrométrie Raman à distance et in situ, grâce à l'emploi de fibres optiques, donne une possiblité de multimesures. La finalité d'un tel dispositif est d'accéder à une véritable méthode de mesures multi-sites partout où la connaissance, en temps réel et en plusieurs points de la concentration (liquide, solide) ou de la pression partielle (gaz) d'une espèce chimique polyatomique donnée (molécule , cristal, ion), pour un milieu homogène, ou bien la distribution spatiale d'une telle espèce chimique, pour un milieu hétérogène, est nécessaire.

Un dispositif permettant une telle multimesure a été représenté sur la figure 4, qui est une vue en perspective.

Ce dispositif comprend une source de lumière monochromatique 2, émettant un faisceau lumineux visible 4 tel qu'une source laser fonctionnant en continu ou en impulsions. Un laser à argon ionisé d'une puissance de 1 W fonctionnant à 488 nanomètres peut être utilisé. Ce dispositif comprend de plus plusieurs boucles de mesures, chaque boucle de mesure correspondant à un échantillon à analyser qui peut être solide, liquide ou gazeux, multiphasé ou monophasé.

Chaque boucle de mesure est constituée d'une fibre optique excitatrice 6, permettant d'amener le faisceau lumineux 4 issu de la source 2 en direction de l'échantillon correspondant, ainsi que d'une ou plusieurs fibres collectrices 14, permettant de recevoir la lumière diffusée par l'échantillon correspondant et de transmettre celle-ci en direction d'un spectromètre Raman 16, de même constitution que celui décrit précédemment, afin d'analyser la lumière diffusée par l'un des échantillons à étudier. De façon à simplifier le schéma de la figure 4, les moyens optiques servant à envoyer la lumière monochromatique, sortant de l'extrémité 6b de la fibre excitatrice 6, sur les échantillons à analyser 12 (liquide) ou 48 (solide) n'ont pas été représentés , ceux-ci étant réalisés comme précédemment.

Ce dispositif comprend de plus un premier dispositif aiguilleur 52, piloté par un micro-ordinateur 34, permettant d'injecter le faisceau lumineux 4 fourni par la source monochromatique 2 à l'extrémité 6a de la fibre excitatrice 6 correspondant à l'échantillon

que l'on désire analyser. Ce dispositif comprend encore un second dispositif aiguilleur 54, piloté aussi par le micro-ordinateur 34, permettant d'injecter, dans le spectromètre Raman 16 la lumière sortant par l'extrémité 14b de la fibre optique collectrice 14 correspondant à l'échantillon que l'on désire analyser.

Les dispositifs aiguilleurs 52 et 54 peuvent par exemple être constitués chacun d'un support sur lequel sont montées, côte à côte, respectivement les fibres excitatrices 6 de chaque boucle de mesure et les fibres collectrices 14 de chacune de ces boucles. Chaque support peut être déplacé de façon à amener alternativement chacune des extrémités 6a et 14b des fibres optiques excitatrice 6 et collectrice 14 d'une boucle de mesure donnée en vis-à-vis respectivement des condenseurs de lumière 8 et 18 ; le condenseur 8 du type objectif de microscope sert à focaliser la lumière monochromatique sortant de la source 2 sur l'une des fibres optiques 6 et le condenseur 18 sert à focaliser la lumière diffusée sortant de l'extrémité 14b de l'une des fibres 14 sur la fente d'entrée 20 du spectromètre.

Dans le mode de réalisation représenté sur la figure 4, les deux supports sont reliés mécaniquement entre eux par une barre transversale 56 comportant une crémaillère 57 dans laquelle est engréné un pignon 59 dont la rotation est commandée par un moteur pas-à-pas 58. Le micro-ordinateur 34 commande l'actionnement du moteur 58 afin d'amener les extrémités 6a et 14b des fibres optiques 6 et 14 d'une boucle de mesure en regard des condenseurs respectivement 8 et 18.

Les extrémités 6a et 14b des fibres optiques peuvent être disposées dans un même plan situé perpendiculairement au faisceau monochromatique 4 fourni par la source 2.

Bien entendu, la description précédente ne concerne qu'une réalisation particulière des aiguilleurs

52 et 54, tout autre mode de réalisation pouvant être envisagé. En particulier, les aiguilleurs 52 et 54 peuvent ne pas être reliés mécaniquement, le déplacement de chaque aiguilleur peut être effectué séparément à l'aide de moteurs pas-à-pas pilotés par le micro-ordinateur 34.

En vue de simplifier le schéma de la figure 4, chaque boucle de mesure, associée à un échantillon à analyser, a été représentée en ne comportant qu'une seule fibre optique collectrice 14, mais bien entendu l'emploi de plusieurs fibres collectrices 14 peut être envisagé, comme précédemment, afin d'augmenter le signal lumineux capté.

Comme décrit ci-dessus, le micro-ordinateur 34 peut piloter le spectromètre 16 de façon à sélectionner une longueur d'onde de la lumière réémise par l'échantillon que l'on désire observer. De plus, il peut commander un système de visualisation 43 servant à la visualisation des résultats et notamment d'une image d'une ou plusieurs espèces chimiques constituant l'échantillon que l'on désire observer, lorsque celui-ci est un échantillon multiphasé. L'obtention d'une telle image a été décrite précédemment en référence aux figures 2 et 3. Enfin, ce micro-ordinateur 34 éventuellement peut piloter l'unité de production correspondant à chaque site de mesure 38, par exemple pour modifier l'évolution d'une réaction chimique, ainsi que piloter les éléments optiques, pour chaque site de mesure, servant notamment à focaliser la lumière monochromatique excitatrice sur l'échantillon que l'on désire observer ou dans ledit échantillon, lorsque celui-ci le permet.

Le dispositif de l'invention permet d'effectuer de l'analyse chimique, de l'identification et de la régulation à distance et in situ, basées sur la spectrométrie Raman, au moyen de fibres optiques, pour des complexes industriels. En particulier, il est

possible de réaliser un laboratoire central d'analyses placé au sein d'un centre industriel permettant de surveiller plusieurs unités de production 38 placées à l'intérieur d'un cercle de 750 m de diamètre dans le cas où l'on utilise une source laser 2 de 3,6 kW de puissance, des fibres porteuses de la lumière excitatrices 6 de 600 µm de coeur et trois fibres collectrices 14 aussi de 600 µm de coeur, ces fibres 6 et 14 étant disposées comme représenté sur la figure 1.

La description précédente n'a bien entendu été donnée qu'à titre illustratif, toutes modifications quant à la configuration et disposition des éléments optiques servant à l'amener de la lumière monochromatique excitatrice sur l'échantillon à analyser ainsi que la réalisation des dispositifs d'aiguillage des fibres optiques excitatrices ou collectrices, dans le cas d'une multimesure, peuvent être envisagées sans pour autant sortir du cadre de l'invention. Ces modifications seront surtout fonction du problème particulier à étudier.

REVENDICATIONS

1. Dispositif pour analyser, à distance et in situ, un échantillon par effet Raman, caractérisé en ce qu'il comprend :

- des moyens (2) pour produire une lumière monochromatique (4),

- des moyens (8) pour injecter la lumière monochromatique (4) à une première extrémité (6a) d'une première fibre optique (6), la seconde extrémité (6b) étant située en regard de l'échantillon à analyser (12, 48),

- au moins une seconde fibre optique (14) dont une première extrémité (14a) est apte à recevoir la lumière réémise par l'échantillon (12, 48),

- un spectromètre Raman (16) pour analyser la lumière sortant par la seconde extrémité (14b) de la seconde fibre optique (14), ce spectromètre (16) comportant des moyens (22) pour sélectionner au moins une longueur d'onde de la lumière sortant de la seconde extrémité (14b) de la seconde fibre optique (14), cette longueur d'onde étant caractéristique de l'une des espèces chimiques constituant l'échantillon à analyser, et éventuellement des moyens (30) pour détecter le signal lumineux sélectionné et transformer celui-ci en un signal électrique correspondant.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend plusieurs secondes fibres optiques (14) pour récupérer la lumière réémise par l'échantillon à analyser.

3. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que les secondes fibres optiques (14) sont situées à proximité de la première fibre optique (6) et tout autour de ladite première fibre.

4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce qu'il comprend

des moyens (40, 41, 41) pour focaliser, sur ou dans l'échantillon (12, 48) à analyser, la lumière sortant par la seconde extrémité (6b) de la première fibre optique (6).

5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (46, 50) pour effectuer un déplacement relatif entre le point de focalisation (F) et l'échantillon à analyser (12, 48).

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (44) pour épurer la lumière monochromatique sortant à la seconde extrémité (6b) de la première fibre optique (6).

7. Dispositif pour analyser, à distance et in situ, n échantillons distincts par effet Raman, caractérisé en ce qu'il comprend :

- des premiers moyens (2) pour produire une lumière monochromatique (4),

- n boucles d'analyse, chaque boucle associée à un unique échantillon comportant une première fibre optique (6) dont une première extrémité (6b) est située en regard de l'échantillon (12, 48) correspondant et au moins une seconde fibre optique (14) dont une première extrémité (14a) est apte à recevoir la lumière réémise par ledit échantillon correspondant (12, 48),

- des seconds moyens (8, 52, 56, 58) pour injecter la lumière monochromatique (4) à la seconde extrémité (6a) de la première fibre optique (6) de la boucle d'analyse de l'échantillon que l'on désire analyser,

- des troisièmes moyens (18, 54, 56, 58) pour diriger la lumière sortant par la seconde extrémité (14b) de la seconde fibre optique (14) de la boucle d'analyse de l'échantillon que l'on désire analyser vers un spectromètre Raman, ce dernier comportant des moyens (22) pour sélectionner au moins une longueur

d'onde de la lumière sortant de la seconde fibre optique (14) de la boucle d'analyse de l'échantillon (12, 48) que l'on désire analyser, ladite longueur d'onde étant caractéristique de l'une des espèces chimiques constituant l'échantillon (12, 48) que l'on désire analyser, et éventuellement des moyens (30) pour détecter le signal lumineux sélectionné et transformer celui-ci en un signal électrique correspondant.

8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend un système (34) pour commander d'une part, les second et troisième moyens (8, 18, 52, 54, 56, 58) afin de permettre d'analyser successivement les n échantillons, via les boucles de mesure associées, et d'autre part, les moyens de sélection (22) de la longueur d'onde.

9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (40, 41, 42) pour focaliser la lumière sortant par la seconde extrémité (6a) de la première fibre optique (6) de la boucle d'analyse de l'échantillon (12, 48) que l'on désire observer sur ou dans ledit échantillon.

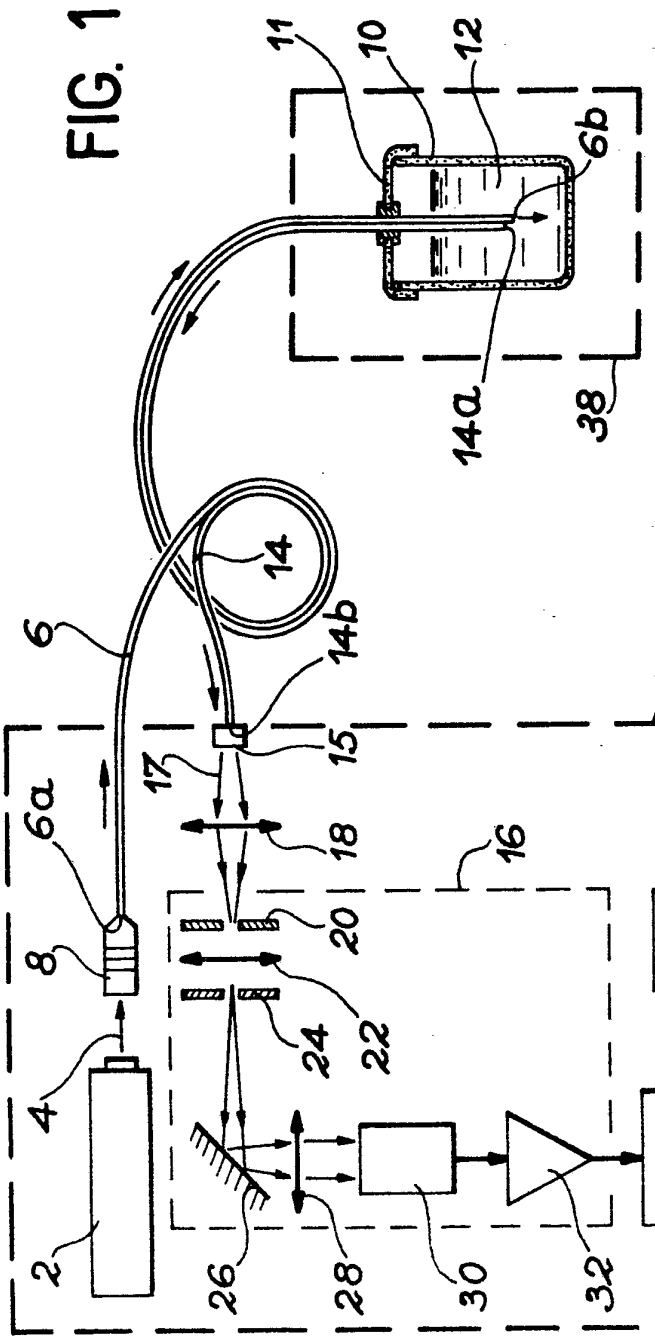
10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (46, 50) pour effectuer un déplacement relatif entre le point de focalisation (F) et l'échantillon (12, 48) que l'on désire observer.

11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, appliqué à la détermination des concentrations des espèces chimiques constituant un échantillon monophasé, caractérisé en ce qu'il comprend de plus un dispositif (34) pour traiter le signal électrique issu du spectromètre.

12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, appliqué à la formation d'une

image représentant la distribution spatiale d'au moins une espèce chimique constituant un échantillon multiphasé, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif pour traiter le signal électrique issu du spectromètre et des moyens (43) pour visualiser ladite image.

FIG. 1


11
10
12
6b
14a
38
14
6
14b
37
15
17
18
16
36
6a
8
20
22
24
4
2
26
28
30
32
34

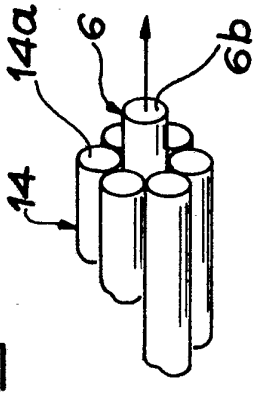

14a
6
6b
14

FIG. 1a

FIG. 2

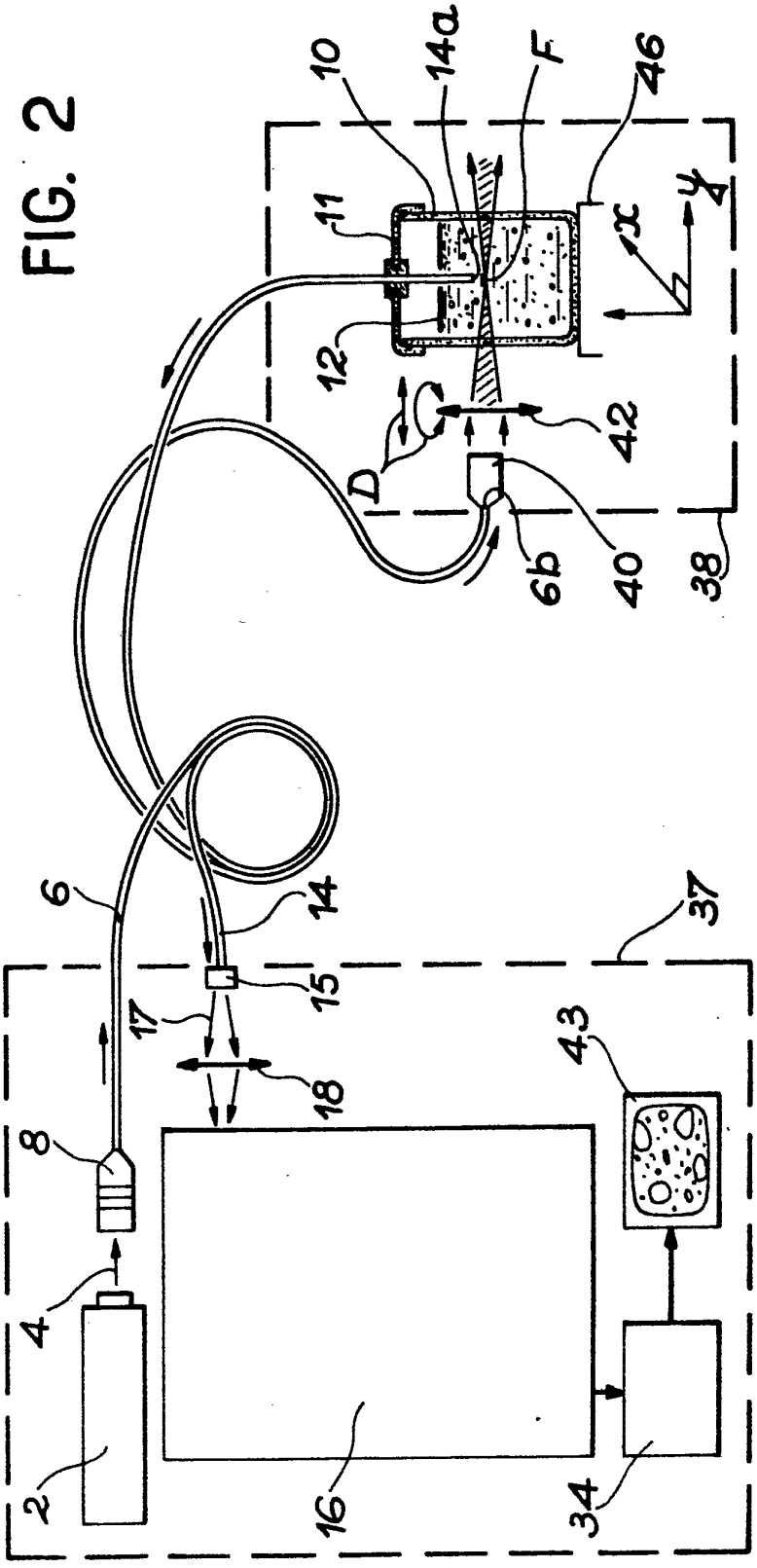
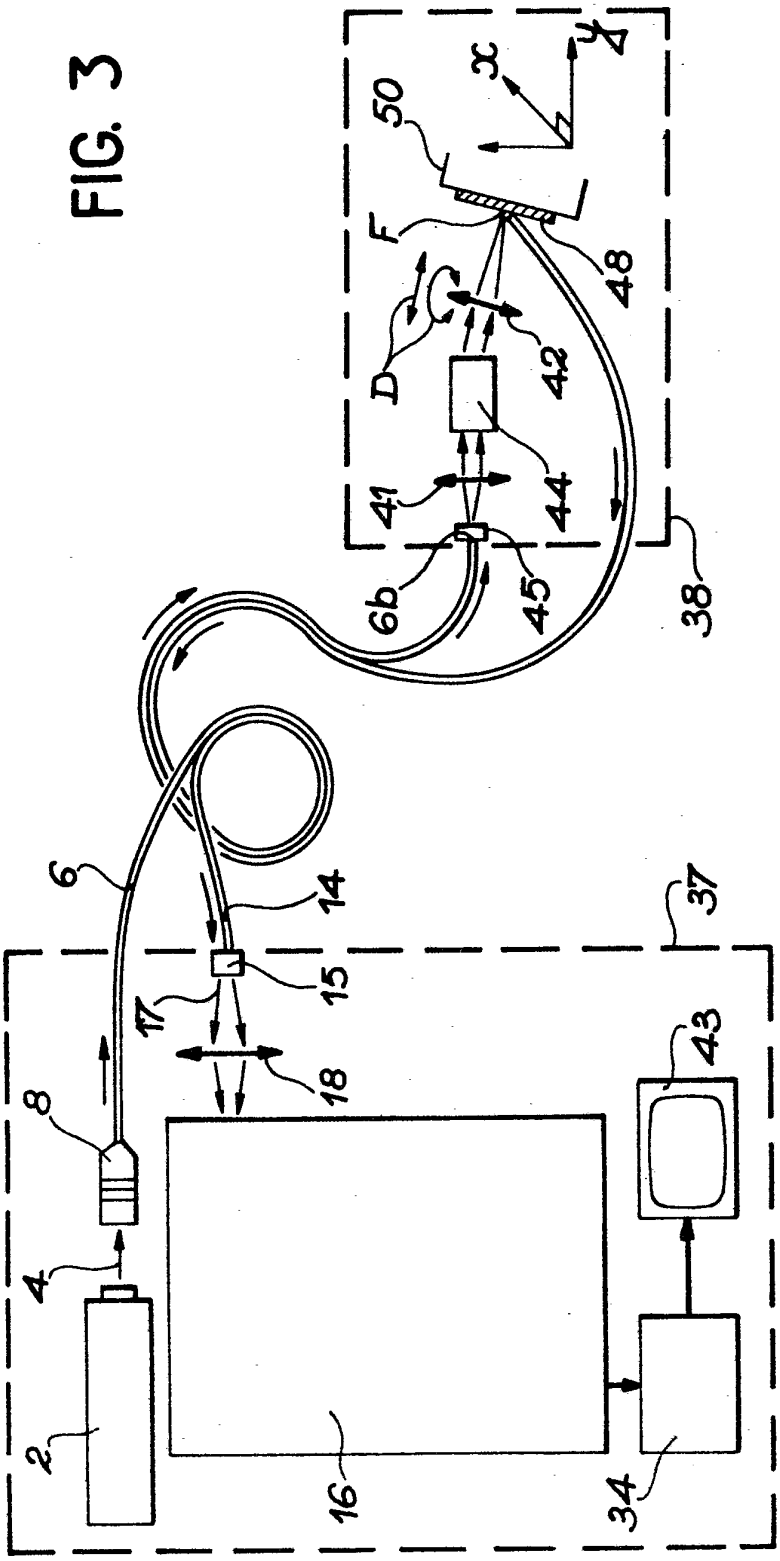


FIG. 3



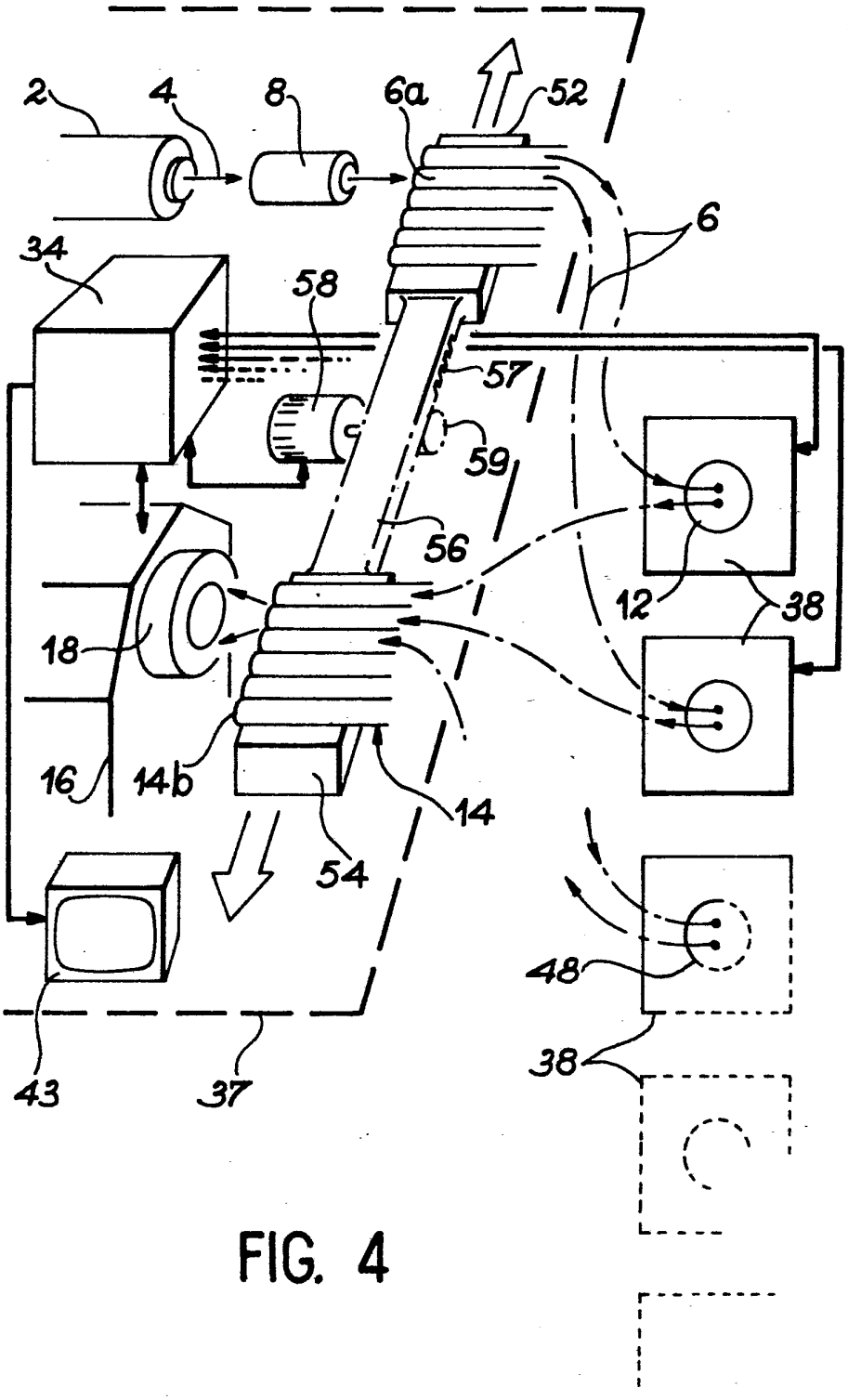


FIG. 4