



(51) Classification internationale des brevets :
B01J 19/08 (2006.01) G01N 21/39 (2006.01)
G01N 21/35 (2006.01)

(FR). TABARANT, Michel; 14, rue de Paris, F-91 120 Palaiseau (FR). LIZON-A-LUGRIN, Eric; 18, rue Valois, F-91940 Les Ulis (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/076298

(74) Mandataires : COLLET, Alain et al; Immeuble Visium, 22 avenue Aristide Briand, F-941 17 Arcueil Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international :
20 décembre 2012 (20.12.2012)

(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, ^{EST} IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1162436 23 décembre 2011 (23.12.2011) FR

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

(72) Inventeurs : PAILLOUX, Agnès; 2, résidence les Quinconces, F-91190 Gif sur Yvette (FR). JACQUET, Patrick; 48, résidence Courdimanche, F-91940 Les Ulis

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR QUANTIFYING ATOMS OF NOBLE GAS, ESPECIALLY XENON, AND DEVICE FOR THE IMPLEMENTATION OF SUCH A PROCESS

(54) Titre : PROCÉDE DE QUANTIFICATION D'ATOMES DE GAZ RARE, NOTAMMENT DE XENON, ET DISPOSITIF POUR LA MISE EN ŒUVRE D'UN TEL PROCÉDE

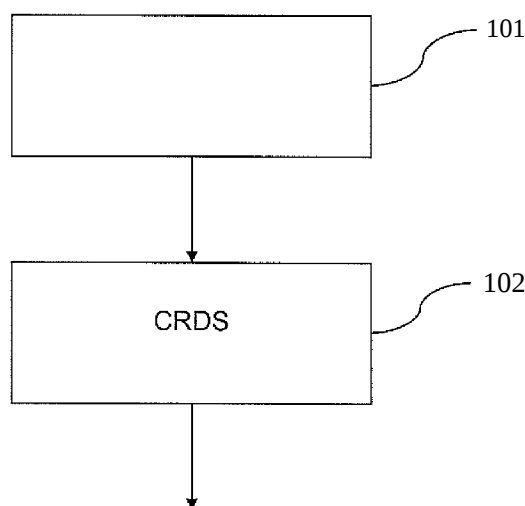


FIG.1

(57) Abstract : Process for quantifying trace amounts of atoms of a stable or radioactive noble gas in a given atmosphere, for example of argon, characterized in that it comprises at least the following steps: · a step of discharge (101), producing, in a discharge zone, a given proportion of all the isotopes on a given metastable electronic level of said noble gas, · a step of quantification (102) by a high-sensitivity cavity laser absorption measurement process for measuring traces of said noble gas at said given metastable electronic level. The invention also relates to a quantification device for the implementation of such a process.

(57) Abrégé : Procédé de quantification à l'état de traces d'atomes d'un gaz rare stable ou radioactif dans une atmosphère déterminée, par exemple d'argon, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes : · une étape de décharge (101), produisant dans une zone de décharge une proportion déterminée de tous les isotopes sur un niveau électronique métastable déterminé dudit gaz rare, · une étape de quantification (102) par un procédé de mesure d'absorption laser en cavité de haute finesse de traces dudit gaz rare audit niveau électronique métastable déterminé. L'invention a également pour objet un dispositif de quantification pour la mise en œuvre d'un tel procédé.

UG, ZM, ZW), eurasien (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

**PROCEDE DE QUANTIFICATION D'ATOMES DE GAZ RARE,
NOTAMMENT DE XENON, ET DISPOSITIF POUR LA MISE EN ŒUVRE
D'UN TEL PROCEDE**

La présente invention concerne un procédé de quantification de faibles quantités ou traces d'atomes de gaz rare ou produits de fission gazeux, notamment de xénon ou de krypton, présents à l'état stable ou radioactif dans une atmosphère ou « matrice » déterminée, par exemple d'argon, ainsi qu'un dispositif pour la mise en œuvre d'un tel procédé. Elle s'applique notamment au domaine de la surveillance de réacteurs nucléaires.

La composition gazeuse d'environnements tels qu'un ciel de réacteur nucléaire recèle des informations utiles pour la surveillance de la sûreté des installations. La fission de l'uranium et du plutonium génère dans le cœur du réacteur des produits de fission, parmi lesquels les gaz rares xénon et krypton. Ces gaz, à l'état stable ou radioactif, s'accumulent dans le crayon, ou encore aiguille du combustible de l'assemblage au cours de son irradiation dans le cœur du réacteur. L'étanchéité d'un crayon de combustible est assurée par sa gaine, mais il peut arriver que des pertes d'étanchéité se produisent dans la structure de la gaine sans conséquence pour la sûreté du réacteur, entraînant des fuites des gaz rares susmentionnés. Les gaz rares sont alors libérés, de manière continue ou par bouffées périodiques. Leur inertie chimique leur permet alors d'atteindre le ciel de pile, habituellement formé par un volume d'une atmosphère déterminée, par exemple d'argon à la pression atmosphérique.

Une détection précoce et avec une sensibilité maximale sont ainsi souhaitables afin de diagnostiquer au plus tôt d'éventuelles pertes d'étanchéité et de prendre les mesures nécessaires afin de garantir la sûreté des installations. Une mesure de certains rapports isotopiques, indicateurs du taux d'irradiation du crayon de combustible, peut permettre en outre de localiser l'assemblage défaillant.

Les isotopes radioactifs des gaz produits par la fission, notamment du xénon et du krypton, peuvent être détectés par spectrométrie gamma ou bien par spectrométrie de masse, tandis que les isotopes stables et radioactifs à

durée de vie longue (par exemple le ^{85}Kr) de ces gaz rares peuvent être quantifiés par spectrométrie de masse, c'est-à-dire que différents procédés sont utilisés pour la détection des isotopes stables et radioactifs. Ces deux techniques, qui nécessitent un étalonnage, doivent être menées de front, et
5 requièrent, dans le cas de mesure du ciel de pile d'un réacteur à caloporteur sodium, d'une part une filtration du gaz à analyser pour éliminer les aérosols de sodium, et d'autre part une ligne à retard pour diminuer la quantité de radio-isotopes, tels que le ^{23}Ne et le ^{41}Ar , dont l'émission peut saturer la mesure par spectrométrie gamma. La ligne à retard, de l'ordre de 30
10 minutes, induit un délai du même ordre pour la détection. En outre, la spectrométrie de masse requière que le gaz à analyser soit préalablement enrichi en xénon et en krypton par accumulation sur du charbon actif cryogéné à l'azote liquide, cette étape induisant également un délai supplémentaire de l'ordre d'une heure.

15

Un but de la présente invention est de pallier au moins les inconvénients des méthodes connues précitées, en proposant un procédé de quantification de gaz rares présents dans une matrice déterminée, par exemple d'argon, ne requérant pas des étapes de préparation du gaz à
20 analyser - excepté la suppression des aérosols de sodium -, ainsi qu'une mesure simultanée des isotopes radioactifs et stables du gaz rare à détecter, tout en supprimant les phénomènes d'interférences isobariques apparaissant dans les procédé de spectrométrie de masse, c'est-à-dire de la superposition à une même masse mesurée de deux éléments partageant un isobare, et ne
25 présentant pas de sensibilité aux interférents radioactifs tels que le ^{23}Ne , à durée de vie très courte, interfèrent des mesures par spectrométrie gamma.

Un avantage de l'invention est qu'un procédé selon l'un des modes de réalisation décrits permet une quantification en ligne et en temps réel.

Un autre avantage de l'invention est qu'elle offre une grande
30 sensibilité pour la détection du gaz rare d'intérêt.

Un autre avantage de l'invention est qu'un procédé selon l'un des modes de réalisation décrits peut être mis en œuvre grâce à un dispositif de conception relativement simple et compacte, pouvant s'insérer dans une ligne de prélèvement du gaz du ciel de pile dont l'atmosphère doit être
35 analysée.

3

Un autre avantage de l'invention est qu'un dispositif mettant en œuvre un procédé, selon l'un des modes de réalisation décrits, ne requiert pas de procédure d'étalonnage.

5 A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de quantification d'atomes d'un gaz rare stable ou radioactif dans une atmosphère déterminée, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

- 10 • une étape de décharge, produisant une proportion déterminée de tous les isotopes du gaz rare sur un niveau électronique métastable déterminé dudit gaz rare,
- une étape de quantification par un procédé de mesure d'absorption laser en cavité de haute finesse des traces dudit gaz rare audit niveau électronique métastable déterminé.

15 Dans un mode de réalisation de l'invention, le procédé de mesure par absorption laser en cavité de haute finesse est basé sur la mesure CRDS, acronyme anglais de Cavity RingDown Spectroscopy, qui mesure le temps de décroissance des photons injectés dans la cavité de haute finesse, à
20 l'intérieur de laquelle est réalisée l'étape de décharge.

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'étape de décharge peut comprendre une étape de mise sous pression réduite du gaz, et une étape de transmission de puissance électrique au gaz, la pression et la puissance électrique transmise étant des paramètres définis de manière à produire la
25 dite proportion déterminée de tous les isotopes dudit gaz rare sur un niveau électronique métastable déterminé.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la décharge peut être une décharge luminescente.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la puissance électrique
30 peut être transmise sous la forme d'une tension et d'un courant via au moins deux électrodes.

Dans un mode de réalisation de l'invention, une transition électronique dudit gaz rare peut être choisie de manière à ce qu'elle corresponde à l'intensité de transition électronique la plus élevée dont le niveau inférieur est
35 déterminé préalablement.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la longueur d'onde du laser peut être accordée sur ladite transition électronique déterminée.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le procédé de quantification peut s'appliquer à la quantification du xénon, ladite longueur
5 d'onde déterminée étant sensiblement égale à 823,2 nm.

La présente invention a également pour objet un dispositif de quantification d'atomes d'un gaz rare stable ou radioactif dans une atmosphère d'argon pour la mise en œuvre d'un procédé selon l'une
10 quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins :

- 15 o un tube à décharge comprenant deux électrodes reliées à une source de haute tension, configuré pour porter une population de tous les isotopes dudit gaz rare à un niveau électronique métastable déterminé,
- o une cavité CRDS délimitée par deux miroirs, le tube à décharge étant compris dans la cavité CRDS,
- o une source émettant un faisceau laser continu injecté dans la cavité CRDS au travers du premier miroir,
- 20 o un photo-détecteur recueillant le signal lumineux issu d'une fraction du faisceau laser sortant de la cavité CRDS par le second miroir et configuré pour mesurer l'intensité dudit signal en fonction du temps,
- o au moins une entrée par laquelle le gaz rare pénètre dans le tube à décharge,
- 25 o des moyens de contrôle de la pression du gaz dans le tube à décharge,
- o des moyens de traitement, recueillant les mesures réalisées par le photo-détecteur et configurés pour
30 déterminer une quantité de traces dudit gaz rare porté audit niveau électronique métastable déterminé.

Dans un mode de réalisation de l'invention, les miroirs peuvent être
35 disposés aux deux extrémités du tube à décharge.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la source de tension peut être configurée pour appliquer entre les deux électrodes une différence de potentiels d'environ 2750 V.

5 Dans un mode de réalisation de l'invention, les moyens de contrôle de la pression du gaz dans le tube à décharge peuvent être configurés pour porter la pression du gaz entre 0 et 10 mbar, par exemple plus précisément à 2,4 mbar.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la source peut être configurée pour émettre un faisceau laser continu dont la longueur d'onde
10 est de 823,1 63 nm, accordable en fréquence sur 10 GHz minimum.

Selon une spécificité de la présente invention, il est proposé de procéder à une quantification des traces du gaz rare d'intérêt, à partir d'une méthode d'absorption laser en cavité de haute finesse, en cavité par
15 rétroaction optique, dite « CRDS » selon le sigle correspondant à la terminologie anglaise « Cavity RingDown Spectroscopy ». Cette méthode est en elle-même connue, mais habituellement appliquée dans un domaine de longueurs d'ondes dans le proche infrarouge sur les transitions rovibrationnelles des molécules. Or les transitions électroniques des gaz
20 rares à partir de leur niveau fondamental présentent typiquement des longueurs d'ondes inférieures à 150 nm, c'est-à-dire dans un domaine spectral qui n'est pas couvert par les lasers commerciaux. Il est ainsi proposé par la présente invention de porter le gaz rare d'intérêt dans un état métastable dont le choix est judicieusement déterminé, à partir duquel les
25 traces de ce dernier pourront être mesurées par des laser commerciaux. Le gaz rare d'intérêt peut par exemple être porté à un niveau électronique métastable déterminé au moyen d'une décharge, par exemple une décharge luminescente.

30 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description, donnée à titre d'exemple, faite en regard des dessins annexés qui représentent :

- la figure 1, un diagramme illustrant de manière synoptique les étapes comprises dans un procédé de quantification, selon un mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 2, un diagramme illustrant de manière synoptique un dispositif mettant en œuvre un procédé de mesure par CRDS ;
- la figure 3, un schéma illustrant un dispositif pour la mise en œuvre d'un procédé de quantification, selon un mode de réalisation de l'invention.

10

La plupart des exemples décrits en détails ci-après s'appliquent au cas où le gaz rare à quantifier est le xénon. Il est à observer qu'il s'agit là d'un exemple de gaz rare non limitatif de la présente invention, et que les méthodes faisant l'objet des différents modes de réalisations décrits de la présente invention peuvent également s'appliquer à la quantification d'autres gaz rares, tels que le krypton par exemple.

15

La figure 1 présente un diagramme illustrant de manière synoptique un procédé de mesure d'un gaz rare par CRDS.

20

Un procédé de mesure de gaz rare par CRDS peut comprendre une étape de décharge 101, consistant à appliquer une décharge dans le volume de gaz à analyser, par exemple de l'argon comprenant possiblement une certaine quantité du gaz rare d'intérêt à détecter. L'étape de décharge 101 est définie par des paramètres permettant de produire une proportion déterminée de tous les isotopes du gaz rare d'intérêt sur un niveau électronique métastable déterminé du gaz rare d'intérêt considéré, par exemple le xénon. Le choix judicieux de l'état métastable, et des exemples de paramétrage de la décharge, ainsi que de dispositifs permettant sa mise en œuvre, sont décrits plus en détails ci-après.

25

30

L'étape de décharge 101 peut comprendre une étape de mise sous pression réduite du gaz à analyser, suivie d'une étape de transmission de puissance électrique au volume de gaz à analyser sous pression réduite : dans un tel cas les paramètres de pression et de puissance électrique transmise peuvent être ajustés pour permettre la production de la proportion

déterminée des isotopes sur un niveau électronique métastable déterminé susmentionnée.

L'étape de décharge 101 est suivie d'une étape de quantification 102, permettant de quantifier les traces du gaz rare d'intérêt dans l'atmosphère analysée, par un procédé CRDS.

La CRDS est une technique de spectroscopie d'absorption laser en cavité de haute finesse par laquelle est mesuré un temps dit de « ringdown » τ , inversement proportionnel au coefficient d'absorption a , exprimé en cm^{-1} , en fonction du nombre d'onde k (cm^{-1}) du faisceau laser, de la pression P et de la température T .

Un atome absorbe des photons dont l'énergie correspond exactement à une transition entre deux niveaux électroniques, et ce phénomène d'absorption est d'autant plus important que la transition est intense et que le niveau inférieur est peuplé électroniquement. Une étude théorique de spectroscopie atomique permet d'identifier les transitions électroniques dont le niveau inférieur est peuplé, généralement le niveau fondamental de l'élément considéré. Dans le cadre de la présente invention, où il est proposé de porter le gaz rare d'intérêt dans un état métastable déterminé, ainsi que cela est explicité ci-après, le niveau inférieur correspond au niveau électronique métastable déterminé, c'est-à-dire à un niveau excité qui n'est pas radiativement connecté au niveau fondamental et dont la durée de vie peut être très longue, de l'ordre de plusieurs secondes. Le niveau électronique métastable peut être choisi de manière à ce qu'il implique une transition électronique intense, qui est alors sélectionnée pour la mesure CRDS. Les caractéristiques générales de cette transition sont trouvées dans les bases de données de spectroscopie atomique : longueur d'onde, qui sera la longueur d'onde du faisceau laser CRDS, coefficient d'Einstein d'émission spontanée et les facteurs de dégénérescence des niveaux électroniques impliqués, pour le calcul de la section efficace d'absorption. La littérature scientifique peut alors permettre, pour la transition électronique choisie, de recueillir des données sur les décalages isotopiques, la structure hyperfine des isotopes impairs, l'élargissement collisionnel en fonction de la pression et de la nature du gaz etc. Si toutes ces données sont connues par avance, alors le profil de la transition électronique sélectionnée pour les isotopes du gaz rare d'intérêt sur le niveau électronique métastable déterminé peuvent

être calculés, et la quantification par une mesure de CRDS peut ainsi être réalisée sans requérir d'étalonnage.

La figure 2 présente un diagramme illustrant de manière synoptique
5 un dispositif mettant en œuvre un procédé de mesure par CRDS.

Un dispositif de mesure par CRDS peut comprendre une source 201 émettant un faisceau laser, par exemple un faisceau continu, dont la longueur d'onde est accordable, la source peut être reliée à un modulateur acousto-optique 203 ou interrupteur optique permettant d'interrompre le
10 faisceau laser pour enregistrer le signal de ringdown. Le faisceau laser pénètre dans une cavité formée par deux miroirs 205 et 205' typiquement plan-concaves et à coefficient de réflectivité élevé. La fraction de faisceau pénétrant dans la cavité au travers du premier miroir 205 est réfléchiée de nombreuses fois sur les deux miroirs 205, 205', de la sorte, le faisceau laser
15 parcourt une longueur effective considérable, typiquement de l'ordre de plusieurs kilomètres. Le comportement dans le temps de l'intensité lumineuse au sein de la cavité peut être déterminé grâce à la mesure temporelle de la quantité de photons fuyant de la cavité par le second miroir 205', l'intensité lumineuse pouvant être mesurée au moyen d'un photo-
20 détecteur 207 disposé en aval du second miroir 205'.

Si les seules pertes au sein de la cavité de longueur L sont liées au coefficient de réflectivité R des miroirs 205, 205', alors l'intensité lumineuse au sein de la cavité décroît de manière exponentielle dans le temps, avec une constante de temps égale au temps de
25 ringdown $\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}$ susmentionné.

Si des pertes additionnelles au sein de la cavité sont liées à la présence d'atomes ou molécules absorbant le faisceau laser, sur une distance d inférieure ou égale à L, alors l'intensité lumineuse au sein de la cavité décroît également de manière exponentielle dans le temps, selon la
30 relation suivante : $r(f, P, T) = \frac{L}{c(1-R) + a(f, P, T)d}$ (1),

où a(f, P, T) désigne le coefficient d'absorption à une fréquence f, une pression totale P et une température T, le coefficient d'absorption pouvant se formuler par la relation suivante :

$$a(f, P, T) = N \cdot \sigma(f, P, T) \quad (2),$$

où $\sigma(f, P, T)$ désigne la section efficace d'absorption de l'espèce mesurée à la fréquence f , en prenant en compte les élargissements spectraux liés à la pression et la température dans le milieu absorbant, et N ,
 5 exprimé en nombre d'atomes par centimètre-cube, le nombre de d'atomes de l'espèce mesurée par unité de volume.

Si par exemple une quantité de xénon est mesurée, à partir d'un niveau métastable, au moyen d'une décharge, la relation (2) ci-dessus peut s'écrire :

$$10 \quad a(f, P, T) = N_{Xe} \cdot \sigma(f, P, T) \quad (3),$$

où $\sigma(f, P, T)$ est la section efficace d'absorption de l'atome de xénon à la fréquence f proche de la fréquence centrale de la transition électronique sélectionnée, N_{Xe} est le nombre de d'atomes de xénon par centimètre-cube sur le niveau métastable considéré, c'est-à-dire le niveau inférieur de la
 15 transition.

Pour un plasma, ce nombre d'atomes par centimètre-cube peut s'exprimer comme le produit de l'efficacité de production d'atomes sur le niveau métastable Eff avec la quantité totale d'atomes de xénon par centimètre-cube dans le mélange gazeux analysé.

20 Pour la mesure du xénon par CRDS utilisant un faisceau laser continu, donc spectralement fin, la structure isotopique de la transition peut être observée. Il est alors nécessaire de prendre en compte l'abondance des isotopes mesurés. Les décalages isotopiques pour chaque isotope et la structure hyperfine des isotopes impairs sont des données spécifiques à
 25 chaque transition, et peuvent être trouvées dans la littérature.

Les paramètres de la décharge, typiquement la pression et la puissance, sont optimisés dans le but de maximiser la production de xénon métastable au niveau électronique déterminée, à partir duquel la technique de CRDS peut être appliquée. Plus ce niveau est peuplé, plus la mesure par
 30 CRDS est sensible.

La mesure par CRDS d'un gaz calibré de xénon dans l'argon permet de déterminer l'efficacité de production Eff des atomes de xénon sur l'état métastable choisi. Toute autre mesure absolue sondant le niveau métastable permet de déterminer cette efficacité.

La densité d'atomes de xénon dans le mélange analysé est alors déterminée en divisant la densité d'atomes de xénon sur le niveau métastable mesurée par CRDS par le coefficient d'efficacité Eff déterminé précédemment.

5 Dans une décharge, par exemple une décharge de type luminescente, les deux niveaux métastables du xénon, à $67067,547 \text{ cm}^{-1}$ et à $76196,767 \text{ cm}^{-1}$, peuvent représenter une population de l'ordre de 0.01 % de la densité atomique.

La transition la plus intense est obtenue pour le niveau électronique métastable du xénon à $67067,547 \text{ cm}^{-1}$ et sa longueur d'onde est 10 $823,1633 \text{ nm}$, soit sensiblement 823 nm . En résumé, la transition à 823 nm présente l'avantage d'être intense et de partir d'un niveau métastable, peuplé par la décharge. Cette transition permet de mesurer tous les isotopes du xénon avec un balayage en fréquence du faisceau laser d'un minimum de 10 15 GHz.

Pour la quantification du xénon, la longueur d'onde du faisceau laser CRDS pourra être accordée sur cette longueur d'onde, ainsi que cela est explicité ci-après en référence à la figure 3.

20 La figure 3 présente un schéma illustrant un dispositif pour la mise en œuvre d'un procédé de quantification, selon un mode de réalisation de l'invention.

Un dispositif de quantification 300 selon un exemple de réalisation de la présente invention, comprend une zone de décharge au sein de laquelle la 25 décharge est réalisée, par exemple un tube à décharge 301. Le volume du tube à décharge est rempli du gaz à analyser via deux entrées E, disposées sensiblement aux deux extrémités du tube à décharge 301. Une première ouverture 303 permet le passage de gaz, et est équipée d'au moins une vanne, et reliée à une pompe, non représentée par la figure, par exemple 30 une pompe sèche permettant un contrôle de la pression à l'intérieur du tube à décharge 301.

Une deuxième ouverture 305 est reliée, par exemple au moyen de tuyaux en caoutchouc isolant, à au moins une jauge de pression, non représentée sur la figure, permettant en conjonction avec la pompe précitée, 35 le contrôle de la pression à l'intérieur du tube à décharge 301, les jauges, la

vanne et la pompe formant de la sorte des moyens de contrôle de la pression de gaz au sein du tube à décharge 301 .

La décharge peut être initiée et entretenue au moyen d'une puissance électrique déterminée par un produit tension-courant. Elle peut ainsi être
5 réalisée au moyen de deux électrodes 307, 307' disposées sensiblement aux deux extrémités du tube à décharge 301 .

Une source 201 peut émettre un faisceau laser continu, dont la longueur d'onde est accordable. Par exemple, si le dispositif est adapté pour la quantification du xénon au niveau électronique métastable déterminé
10 susmentionné, la longueur d'onde peut être accordable sur environ 10 GHz autour du centre de la transition à 823,1 633 nm.

Le faisceau laser traverse d'abord un premier miroir 205 CRDS puis pénètre dans le tube à décharge 301 , par exemple au travers d'un dispositif optique adéquat, puis traverse le plasma généré par la décharge au sein du
15 tube à décharge 301 , dans l'axe du champ électrique généré par les électrodes 307, 307'. Le tube à décharge 301 peut par exemple être réalisé en verre, par exemple en pyrex. A l'extrémité opposée du tube à décharge 301 , le faisceau laser sort du tube à décharge 301 , au moyen d'un dispositif optique adéquat, par exemple un hublot, puis rencontre un second
20 miroir 205' CRDS sur lequel une large fraction est réfléchi vers la décharge et une fraction infime sort de la cavité en traversant le miroir pour être détecté par un photo-détecteur 207, à l'instar du photo-détecteur 207 décrit précédemment en référence à la figure 2. Le photo-détecteur restitue des valeurs d'intensité lumineuse en fonction du temps qui peuvent être
25 recueillies par des moyens de traitement 313, par exemple un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition adéquate.

La zone de décharge est formée par le tube à décharge 301 , et peut être comprise dans la cavité CRDS. La cavité CRDS est délimitée par les deux miroirs 205, 205'. Dans l'exemple illustré par la figure 3, les miroirs 205,
30 205' sont disposés aux extrémités du tube à décharge 301 .

En parallèle, une partie du faisceau émis par la source 201 peut être envoyée vers un étalon de fréquences 310 relié à un second photo-détecteur 311, utilisé comme peigne de fréquences de référence pendant le balayage de la fréquence du faisceau laser. L'étalon de fréquences 310 peut
35 être un étalon de fréquences solide stabilisé en température d'intervalle

spectral libre de 150 MHz. Les signaux issus du second photo-détecteur 311 peuvent être également recueillis par les moyens de traitement 313, mettant également en œuvre le traitement de l'ensemble des informations recueillies.

Les électrodes 307, 307' du tube à décharge 301 peuvent être
5 alimentées par une source haute tension de quelques milliers de volts. La première électrode 307 peut par exemple former une cathode, et la seconde électrode 307' une anode. Une résistance de ballast peut être disposée entre la source de tension et l'anode, typiquement une résistance de l'ordre de 100 k Ω permettant notamment de compenser partiellement la chute de
10 résistivité du plasma induit par la décharge au moment de l'amorçage de celle-ci. La résistance de ballast permet également la stabilisation de la décharge. Les électrodes 307, 307' peuvent par exemple être réalisées en tungstène, matériau dont le coefficient d'érosion par pulvérisation ionique est relativement faible, elles peuvent être insérées dans le tube à décharge 301
15 via des passages verre-métal.

Dans le cas d'une décharge de type décharge luminescente, le contrôle de pression au sein du tube à décharge 301 peut être configuré pour garantir une pression de l'ordre de 1 mbar.

Des paramètres particulièrement avantageux de la décharge peuvent
20 par exemple comprendre une pression de 2,4 mbar, et une différence de potentiel entre les deux électrodes 307, 307' de 2750 V. Il a été vérifié expérimentalement que de tels paramètres permettent une production des isotopes de xénon sur le niveau électronique métastable déterminé de l'ordre de 0,01 %.

REVENDICATIONS

- 1- Procédé de quantification d'atomes d'un gaz rare stable ou radioactif dans une atmosphère déterminée, caractérisé en ce qu'il comprend un enchaînement d'au moins des étapes suivantes :
- une étape de décharge (101), produisant dans une zone de décharge une proportion déterminée de tous les isotopes dudit gaz rare sur un niveau électronique métastable déterminé,
 - une étape de quantification (102) par un procédé de mesure par absorption laser en cavité de haute finesse de traces dudit gaz rare audit niveau électronique métastable déterminé.
- 2- Procédé de quantification selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit procédé de mesure par absorption laser en cavité de haute finesse est basé sur une mesure par spectroscopie en cavité par rétroaction optique désignée par l'acronyme CRDS, utilisant au moins un faisceau laser CRDS et une cavité CRDS, la zone de décharge étant comprise dans la cavité CRDS.
- 3- Procédé de quantification selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de décharge (101) comprend une étape de mise sous pression réduite du gaz, et une étape de transmission de puissance électrique au gaz, la pression et la puissance électrique transmise étant des paramètres définis de manière à produire la dite proportion déterminée de tous les isotopes dudit gaz rare sur un niveau électronique métastable déterminé.
- 4- Procédé de quantification selon la revendication 3, caractérisé en ce que la décharge est une décharge lumineuse.
- 5- Procédé de quantification selon la revendication 3, caractérisé en ce que la puissance électrique est transmise sous la forme d'une tension et d'un courant via au moins deux électrodes.

5 6- Procédé de quantification selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une transition électronique dudit gaz rare est choisie de manière à ce qu'elle corresponde à l'intensité de transition électronique la plus élevée à partir du niveau électronique métastable sélectionné.

10 7- Procédé de quantification selon la revendication 6 lorsqu'elle dépend de la revendication 2, caractérisé en ce que la longueur d'onde du faisceau laser CRDS est accordée sur ladite transition électronique déterminée.

15 8- Procédé de quantification selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il s'applique à la quantification du xénon, ladite longueur d'onde déterminée étant égale à 823,2 nm.

20 9- Dispositif de quantification (300) d'atomes d'un gaz rare stable ou radioactif dans une atmosphère d'argon pour la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins :

- 25 • un tube à décharge (301) comprenant deux électrodes (307, 307') reliées à une source de haute tension, configuré pour porter une population de tous les isotopes dudit gaz rare à un niveau électronique métastable déterminé,
- 30 • une cavité CRDS délimitée par deux miroirs (205, 205'), le tube à décharge (301) étant compris dans la cavité CRDS,
- une source (201) émettant un faisceau laser continu injecté dans la cavité CRDS au travers du premier miroir (205),
- 35 • un photo-détecteur (207) recueillant le signal lumineux issu d'une fraction du faisceau laser sortant de la cavité CRDS par le second miroir (205') et configuré pour mesurer l'intensité dudit signal en fonction du temps,

15

- au moins une entrée (E) par laquelle le gaz rare pénètre dans le tube à décharge (301),
 - des moyens de contrôle de la pression du gaz dans le tube à décharge (301),
 - 5 · des moyens de traitement, recueillant les mesures réalisées par le photo-détecteur (207) et configurés pour déterminer une quantité de traces dudit gaz rare porté audit niveau électronique métastable déterminé.
- 10 10- Dispositif de quantification (300) selon la revendication 9, dans lequel les miroirs (205, 205') sont disposés aux deux extrémités du tube à décharge (301).
- 15 11- Dispositif de quantification (300) selon la revendication 9, caractérisé en ce que la source de tension est configurée pour appliquer entre les deux électrodes (307, 307') une différence de potentiels d'environ 2750 V.
- 20 12- Dispositif de quantification (300) selon la revendication 9, caractérisé en ce que les moyens de contrôle de la pression du gaz dans le tube à décharge (301) sont configurés pour porter la pression du gaz à 2,4 mbar.
- 25 13- Dispositif de quantification (300) selon la revendication 9, caractérisé en ce que la source (201) est configurée pour émettre un faisceau laser dont la longueur d'onde est accordable avec un balayage en fréquence du faisceau laser d'un minimum de 10 GHz autour de 823,1 633 nm.

1/2

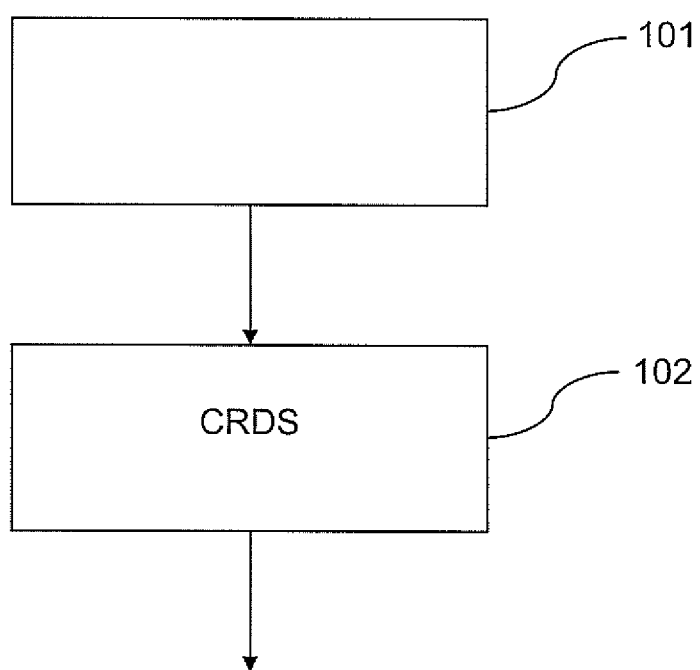


FIG.1

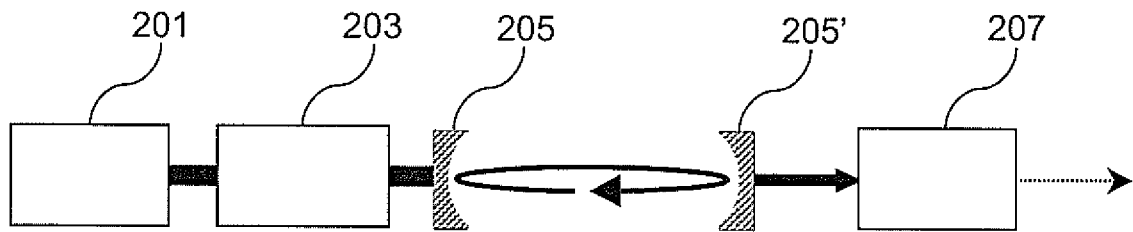


FIG.2

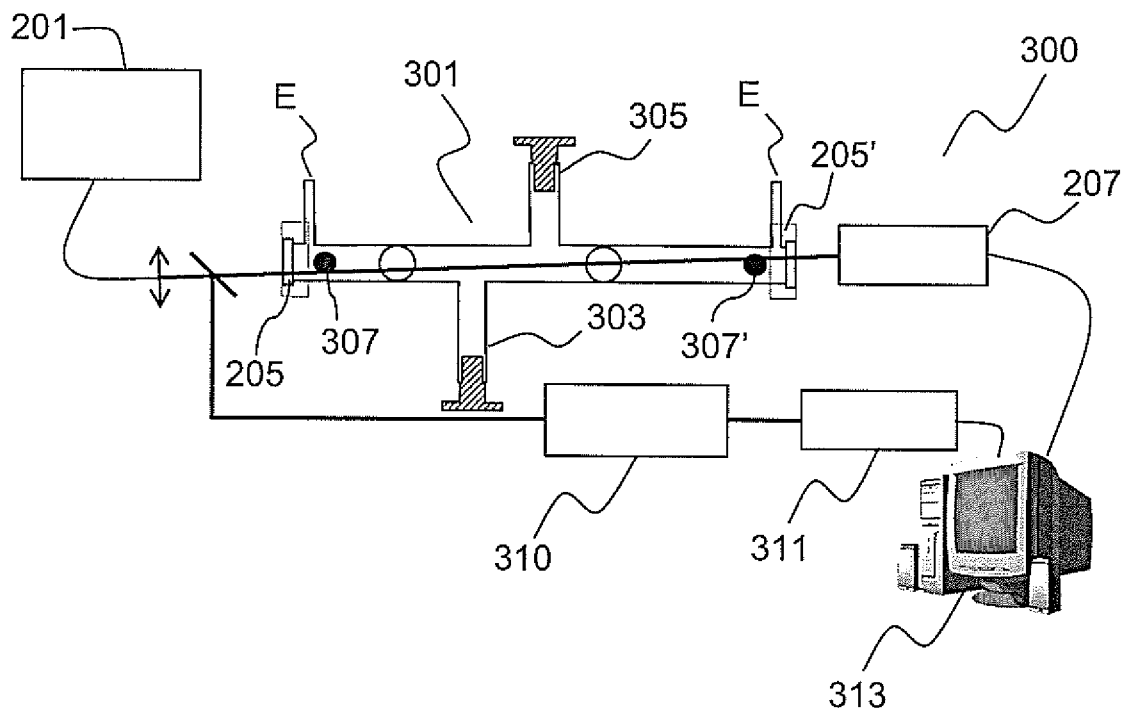


FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/076298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J19/08 G01N21/35 G01N21/39
 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)
 B01J 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 , INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KERSTEL E R T ET AL: "A water i sotope (2H , 170, and 180) spectrometer based on opti cal feedback cavi ty-enhanced absorpti on for i n situ airborne applicati ons", APPLI ED PHYSICS B ; LASERS AND OPTICS, SPRINGER, BERLIN , DE, vol . 85, no. 2-3 , 25 July 2006 (2006-07-25) , pages 397-406, XP019442394, ISSN : 1432-0649 , DOI : 10.1007/S00340-006-2356-1 paragraph [02.1] ; figure 1; tabl e 1 ----- -/- .	9-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2013

Date of mailing of the international search report

28/02/2013

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

Consal vo, Dani el a

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/076298

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DOIZI D ET AL: "Opti cal on line techni ques for nucl ear appl icati ons" , ADVANCEMENTS IN NUCLEAR INSTRUMENTATION MEASUREMENT METHODS AND THEI R APPLICATIONS (ANIMMA) , 2011 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON, IEEE, 6 June 2011 (2011-06-06) , pages 1-6, XP032153549 , DOI : 10.1109/ANIMMA.2011.6172927 ISBN : 978-1-4577-0925-8 paragraph [II.E.] ; figure 9 -----	1-8
Y	KINDEL E ET AL: "The hook method-i nterferometri c diagnosti cs of gas di scharges" , PROCEEDINGS OF FRONTIERS IN LOW TEMPERATURE PLASMA DIAGNOSTICS IV EINDHOVEN UNIV. TECHNOL. EINDHOVEN, NETHERLANDS, 2001 , pages 50-59 , XP055038139 , paragraph [03.1] ; figure 2 -----	1-13
A	FR 2 830 617 A1 (UNIV JOSEPH FOURIER [FR]) 11 Apri l 2003 (2003-04-11) page 5, line 13 - page 8, line 16; figures 3,4 claim 1 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/076298

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2830617	Al	11-04-2003	DE 60209563 T2 21-12-2006
			EP 1442282 Al 04-08-2004
			FR 2830617 Al 11-04-2003
			US 2005073687 Al 07-04-2005
			Wo 03031949 Al 17-04-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/076298

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J19/08 G01N21/35 G01N21/39 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) B01J 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 , INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	KERSTEL E R T ET AL: "A water i sotope (2H, 170, and 180) spectrometer based on opti cal feedback cavi ty-enhanced absorpti on for in situ airborne applicati ons", APPLI ED PHYSICS B ; LASERS AND OPTICS, SPRINGER, BERLIN, DE, vol . 85, no. 2-3 , 25 jui llet 2006 (2006-07-25) , pages 397-406, XP019442394, ISSN: 1432-0649, DOI : 10.1007/S00340-006-2356-1 alinéa [02.1] ; figure 1; tabl eau 1 ----- -/- .	9-13
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 21 févri er 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/02/2013
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 Consal vo, Dani el a

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DOIZI D ET AL: "Opti cal on line techni ques for nucl ear appl icati ons" , ADVANCEMENTS IN NUCLEAR INSTRUMENTATION MEASUREMENT METHODS AND THEI R APPLICATIONS (ANIMMA) , 2011 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON, IEEE, 6 jui n 2011 (2011-06-06) , pages 1-6, XP032153549 , DOI : 10.1109/ANIMMA.2011.6172927 ISBN : 978-1-4577-0925-8 alinéa [II.E.] ; figure 9 -----	1-8
Y	KINDEL E ET AL: "The hook method-i nterferometri c diagnosti cs of gas di scharges" , PROCEEDINGS OF FRONTIERS IN LOW TEMPERATURE PLASMA DIAGNOSTICS IV EINDHOVEN UNIV. TECHNOL. EINDHOVEN , NETHERLANDS, 2001 , pages 50-59 , XP055038139 , alinéa [03.1] ; figure 2 -----	1-13
A	FR 2 830 617 A1 (UNIV JOSEPH FOURIER [FR]) 11 avri l 2003 (2003-04-11) page 5, ligne 13 - page 8, ligne 16; figures 3,4 revendi cati on 1 -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/076298

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2830617	Al	11-04-2003	DE 60209563 T2 21-12-2006
			EP 1442282 Al 04-08-2004
			FR 2830617 Al 11-04-2003
			US 2005073687 Al 07-04-2005
			W0 03031949 Al 17-04-2003
