



(51) Classification internationale des brevets :
G01J 3/02 (2006.01) **G01N 21/27** (2006.01)
G01J 3/443 (2006.01) **G01N 21/71** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/001272

(22) Date de dépôt international :
3 novembre 2009 (03.11.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
08/06712 28 novembre 2008 (28.11.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
BERTIN TECHNOLOGIES [FR/FR]; 10 Bis, avenue
Ampère, Parc d'activités du Pas du Lac, F - 78180
Montigny Le Bretonneux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **SENAC
Stéphane** [FR/FR]; 26A avenue de la Libération, F -
13850 Greasque (FR).

(74) Mandataire : **RAMEY Daniel**; ERNEST GUTMANN-
YVES PLASSERAUD SAS, 3 rue Auber, F - 75009 Paris
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (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, 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))

(54) Title : DEVICE FOR ANALYSING MATERIALS BY PLASMA SPECTROSCOPY

(54) Titre : DISPOSITIF D'ANALYSE DE MATERIAUX PAR SPECTROSCOPIE DE PLASMA

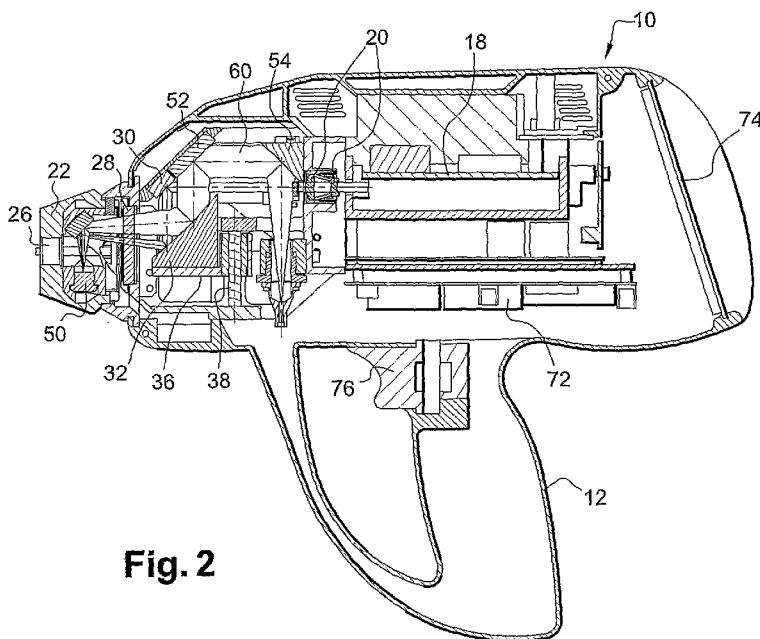


Fig. 2

(57) Abstract : The invention relates to a device for analysing materials by plasma spectroscopy, of the type that is portable and self-contained and including a housing (10) containing a laser generator (18) generating laser pulses that are focalised onto the surface of a material to be analysed by a parabolic mirror (32) capable of translation in the housing so as to carry out a series of point measurements along a scanning line at the surface of the material to be analysed and a measurement on a calibration sample (50) mounted in the measurement endpiece (22) of the housing (10).

(57) Abrégé : Dispositif d'analyse de matériaux par spectroscopie de plasma, du type portable et autonome, comprenant un boîtier (10) contenant un générateur laser (18) émettant des impulsions laser qui sont focalisées sur la surface d'un matériau à analyser par un miroir parabolique (32) déplaçable en translation dans le boîtier pour effectuer une série de mesures ponctuelles sur une ligne de balayage de la surface du matériau à analyser et pour une

mesure sur un échantillon de calibration (50) monté dans l'embout de mesure (22) du boîtier (10).

Dispositif d'analyse de matériaux par spectroscopie de plasma

L'invention concerne un dispositif d'analyse de matériaux par spectroscopie de plasma.

5 La détermination ou la vérification des compositions chimiques de matériaux ou d'objets divers, en raison notamment de la complexité croissante des matériaux utilisés dans l'industrie, et d'une volonté de respect de l'environnement (recyclage, contrôle sanitaire, ...), amène à développer des techniques de contrôle et de mesure utilisables sur place et
10 en temps réel, qui évitent le prélèvement d'échantillons et l'envoi de ces échantillons à des laboratoires d'analyse.

Les techniques actuellement disponibles comprennent la spectroscopie à étincelles, la spectroscopie à fluorescence X et la spectroscopie de plasma induite par laser.

15 De façon résumée, les dispositifs de spectroscopie par étincelles, qui génèrent un plasma via un arc électrique entre le matériau à analyser et une anode dans laquelle on fait passer une impulsion électrique, ont pour inconvénients essentiels de ne pas être portables, de nécessiter de préparer des échantillons des matériaux, de ne fonctionner qu'avec des
20 matériaux électroconducteurs, et de nécessiter une mise en contact avec le matériau analysé, ce qui rend l'utilisation de cette technique difficile ou impossible sur des objets en mouvement, des objets à température élevée ou des objets placés dans un environnement contaminé, difficile ou dangereux.

25 Les dispositifs de fluorescence X sont portables mais ne permettent pas de mesurer des éléments plus légers que le silicium. Ils nécessitent d'être amenés au contact des matériaux des objets à analyser et sont soumis à des contraintes réglementaires et de sécurité.

De façon pratique, ils ne permettent pas de faire des mesures sur
30 des nuances d'aluminium qui se distinguent les unes des autres par le silicium ou le magnésium, sur des aciers pour lesquels il faut mesurer la

teneur en carbone et sur des composés organiques à base de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène.

Les dispositifs existants de spectroscopie de plasma induit par laser ou dispositifs LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) sont
5 essentiellement des appareils de laboratoire, qui sont à la rigueur transportables mais qui ne sont pas portables et autonomes, essentiellement en raison du fait qu'ils utilisent des générateurs laser de laboratoire qui sont de grande taille et encombrants et parce qu'ils comprennent une série de spectromètres pour l'analyse des composantes
10 spectrales du plasma dans différentes plages de longueur d'ondes. L'intégration dans ces appareils de plusieurs spectromètres augmente leur coût et leur poids. De plus, le signal utile reçu par chaque spectromètre n'est qu'une fraction du signal utile émis par le plasma, ce qui dégrade le bilan photométrique et nuit à la sensibilité des mesures.

15 En outre, dans ces dispositifs connus de spectroscopie de plasma, le générateur laser est souvent relié à une sonde de mesure par une fibre optique, ce qui ne permet pas de transporter des énergies laser importantes à des longueurs d'ondes inférieures à 532 nm et de faire des mesures sur des matériaux plastiques ou sur des composés organiques
20 pour lesquels il est préférable d'utiliser un faisceau laser ultraviolet ayant une longueur d'onde de 266 nm. Par ailleurs, la fibre optique casse la brillance du faisceau laser (égale à son énergie divisée par le produit de la surface d'émission et de l'angle solide d'émission), de sorte qu'il est plus difficile de focaliser le faisceau sur le matériau ou l'objet à analyser et
25 impose d'effectuer les mesures au contact de l'objet ou amène à augmenter la taille des composants optiques utilisés, ce qui se traduit par une augmentation de leur encombrement et de leur coût.

La présente invention a notamment pour but d'apporter une solution simple, efficace et économique à ces problèmes.

30 Elle a pour objet un dispositif de spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) qui soit portable et autonome, qui ait une grande sensibilité et

une grande précision et qui soit utilisable sur tout type de matériau, aussi bien sur le terrain in situ qu'en ligne sur une chaîne de traitement de matériaux ou d'objets.

Elle propose à cet effet un dispositif d'analyse de matériau par spectroscopie de plasma, comprenant un générateur laser, des moyens de focalisation d'impulsions laser produits par le générateur sur un matériau à analyser, des moyens de captation de la lumière du plasma produit par les impulsions laser à la surface du matériau et des moyens de transmission de cette lumière à un spectromètre associé à des photodétecteurs reliés en sortie à des moyens de traitement de l'information, caractérisé en ce que les moyens de focalisation des impulsions laser et les moyens de captation de la lumière du plasma sont constitués d'un système optique monté avec le générateur laser et des cartes de contrôle du générateur laser dans un boîtier portable et manipulable d'une main, le système optique étant monté dans le boîtier entre le générateur laser et un hublot de sortie et comprenant un premier miroir parabolique pour la focalisation des impulsions laser sur le matériau à analyser et la captation de la lumière du plasma, et deux miroirs plans agencés par rapport au premier miroir parabolique pour renvoyer vers ce miroir les impulsions laser émis par le générateur et pour renvoyer la lumière du plasma reçue du premier miroir parabolique vers un second miroir parabolique focalisant cette lumière sur une extrémité des moyens de transmission reliés au spectromètre.

Cette configuration présente un certain nombre d'avantages :

- les impulsions produites par le générateur laser ne sont pas transmises par une fibre optique,
- le système optique à deux miroirs paraboliques est très compact et permet aussi bien la transmission des impulsions laser et leur focalisation sur la surface du matériau ou de l'objet à analyser que la transmission de la lumière du plasma et sa focalisation sur les moyens de liaison au spectromètre d'analyse,
- le dispositif est utilisable sur une ligne de production.

Avantageusement, le premier miroir parabolique comprend une zone de réflexion des impulsions laser et une zone de réflexion de la lumière captée, ces deux zones étant adjacentes et extérieures l'une à l'autre et comportant des revêtements réfléchissants adaptés aux longueurs d'onde à réfléchir.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le premier miroir parabolique est déplaçable le long de l'axe d'incidence des impulsions laser, pour un balayage en translation de la surface du matériau à analyser.

Avantageusement, ce premier miroir parabolique est monté sur un support motorisé qui est commandé par les moyens de commande du générateur laser.

Cela permet de balayer la surface du matériau à analyser sur une certaine longueur et de réaliser automatiquement un certain nombre de mesures en différents points de la ligne de balayage de la surface du matériau. Le traitement des signaux captés permet ensuite de filtrer les mesures erronées dues à des impuretés ou à des défauts ponctuels de composition et d'utiliser une moyenne des spectres des différentes mesures réalisées pour effectuer l'analyse. On peut ainsi s'affranchir des hétérogénéités locales du matériau, on peut effectuer des mesures sur des matériaux faiblement hétérogènes et on améliore la répétabilité et la justesse des mesures.

Selon une autre caractéristique de l'invention, un embout de mesure monté sur le boîtier en regard du hublot de sortie comprend un miroir de calibration associé à un échantillon de calibration également monté dans cet embout, de telle sorte que, quand le premier miroir parabolique se trouve à une extrémité de sa course, les impulsions laser déviées par ce miroir rencontrent le miroir de calibration et sont renvoyées sur l'échantillon de calibration.

Ces moyens de calibration permettent de corriger d'éventuelles dérives spectrales du spectromètre dues à la température et de corriger et

vérifier les courbes de calibration qui sont utilisées pour la détermination des concentrations des composants des matériaux analysés.

On peut également prévoir un bouchon de calibration, qui peut être monté sur l'embout de mesure ou à la place de cet embout de mesure, ce
5 bouchon comportant un support motorisé portant un certain nombre d'échantillons de matériaux différents qui sont destinés à être placés l'un après l'autre sur l'axe des impulsions laser à la sortie du dispositif.

Cela permet de réaliser, à intervalles réguliers ou non, une calibration automatique du dispositif en fonction du type d'analyses à
10 effectuer, lorsque la précision analytique recherchée est maximale.

On peut par exemple utiliser des bouchons de calibration différents pour réaliser des mesures sur des matériaux différents (de l'aluminium, de l'acier, un matériau plastique, etc...).

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, le
15 spectromètre de ce dispositif comprend un boîtier formé avec une fente d'entrée équipée d'un connecteur de raccordement à une fibre optique de transmission de la lumière du plasma, un réseau de diffraction agencé dans l'alignement de cette fente, un miroir de renvoi recevant la lumière sortant du réseau et au moins un détecteur linéaire à photodétecteurs recevant la
20 lumière réfléchi par ce miroir.

Avantageusement, le spectromètre comprend au moins deux détecteurs linéaires sensiblement juxtaposés, et couvrant des plages distinctes du spectre lumineux, par exemple de 200 à 240 nm et de 300 à 340 nm, selon les types de matériau à analyser.

25 Le montage d'un seul spectromètre dans le dispositif selon l'invention est économique et efficace, car il évite de partager sur plusieurs spectromètres le flux lumineux capté par le dispositif.

L'utilisation de plusieurs détecteurs linéaires permet des mesures très précises sur plusieurs plages de longueurs d'ondes.

30 Selon une autre caractéristique de l'invention, ce dispositif comprend également des moyens d'injection d'un gaz neutre sur la zone de formation

de plasma à la surface du matériau à analyser, ces moyens étant facilement amovibles et remplaçables et comprenant une cartouche de gaz neutre portée par le boîtier et équipée d'une électrovanne de sortie qui est reliée par un conduit à l'embout de mesure.

- 5 Cela permet d'améliorer la précision de mesure et de réaliser in situ des mesures sur des atomes normalement présents dans l'air tels que l'azote, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

Le dispositif selon l'invention peut également comprendre des moyens de réchauffage du plasma produit à la surface du matériau, ces
10 moyens de réchauffage comprenant avantageusement une diode laser émettant un faisceau lumineux focalisé par le premier miroir parabolique sur le plasma.

Le réchauffage du plasma permet d'augmenter le niveau de signal et la sensibilité de la mesure. Il est connu dans la technique de procéder à ce
15 réchauffage en utilisant deux impulsions laser (« double pulse »), pour augmenter la durée de vie du plasma, réduire le bruit de la mesure et augmenter la stabilité du plasma. Toutefois, la production d'une impulsion double nécessite des adaptations du générateur laser, et l'énergie de chaque impulsion est divisée par deux. Il est donc plus avantageux
20 d'utiliser une diode laser, que l'on peut piloter en puissance, en énergie et en cadence de fonctionnement. On dispose alors d'une énergie importante et le réchauffage du plasma peut être fait à distance.

Dans un premier mode de réalisation, le boîtier portable précité contenant le générateur laser peut être relié à un autre coffret contenant le
25 spectromètre, ainsi que des moyens d'alimentation électrique, par exemple du type à batterie, et une carte de commande-contrôle et de traitement informatique.

Dans ce mode de réalisation, le poids du boîtier contenant le générateur laser est d'environ 2 kg et celui du coffret est d'environ 3 à 4 kg.

30 Dans un autre mode de réalisation, le spectromètre, des moyens d'alimentation électrique par exemple du type à batterie, et la carte de

commande-contrôle et de traitement sont rapportés et fixés sur le boîtier contenant le générateur laser.

On dispose alors d'un appareil unique qui est portable et totalement autonome, d'un poids d'environ 3,5 kg.

5 Selon une autre caractéristique de l'invention, ce dispositif peut aussi être utilisé sur une ligne de production. Il est alors avantageusement équipé d'un système de balayage ou de déflexion de faisceau optique et est typiquement situé à une distance de 10 à 100 cm des produits à contrôler.

10 L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit, faite à titre d'exemple en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique en perspective d'un premier mode de réalisation de l'invention,
- 15 - la figure 2 est une vue schématique partielle en coupe de l'appareil de la figure 1,
- les figures 3 et 4 sont des vues schématiques partielles en coupe illustrant le fonctionnement de cet appareil,
- la figure 5 représente schématiquement le spectromètre de
- 20 l'appareil selon l'invention,
- la figure 6 représente schématiquement un bouchon de calibration,
- les figures 7, 8 et 9 sont des vues schématiques de variantes de réalisation de l'invention.

25 Les figures 1 à 5 représentent un premier mode de réalisation de l'invention, dans lequel un boîtier 10 équipé d'une poignée 12 est relié par un câble 14 à un coffret 16 contenant notamment un spectromètre et des moyens d'alimentation électrique, du type à batterie.

30 Le boîtier 10 contient (figure 2) un générateur laser 18 dont la sortie est orientée axialement vers l'avant du boîtier 10 et comporte deux lentilles 20 en silice traversées par les impulsions laser émises par le générateur 18.

L'extrémité avant du boîtier 10 porte un embout 22 de mesure, destiné à être appliqué sur le matériau ou l'objet à analyser et dont l'extrémité comporte deux contacts mobiles 24 de sécurité autorisant le fonctionnement du dispositif quand ils sont enfoncés en position de service par appui de l'embout 22 sur le matériau ou l'objet à analyser.

L'embout 22 est tubulaire et comporte un orifice axial 26 de sortie des impulsions laser et de captation de lumière.

L'extrémité avant du boîtier 10 sur laquelle est monté l'embout 22 comporte également un hublot 28, par exemple en silice fondue, de sortie des impulsions laser et de captation de lumière.

La partie avant du boîtier 10 contient, entre les lentilles 20 de sortie du générateur laser et le hublot 28, un système optique de guidage des impulsions laser et de collecte de lumière, qui comprend essentiellement un miroir plan 30 incliné à 45° sur l'axe optique du générateur laser pour renvoyer verticalement vers le bas les impulsions laser sur une première zone d'un premier miroir parabolique 32 qui réfléchit les impulsions laser en direction du hublot 28 et les focalise à l'extrémité avant de l'embout de mesure 22, destinée à être amenée au contact du matériau ou de l'objet à analyser, comme représenté en figure 3 où le trajet suivi par les impulsions laser est désigné par la référence 34.

Ce premier miroir parabolique 32 est porté par un support 36 déplaçable en translation verticale au moyen d'un système à vis sans fin motorisée 38 sur laquelle est vissé un écrou 40 porté par le support 36, la rotation de la vis 38 permettant de déplacer le premier miroir parabolique 32 en translation le long de l'axe d'incidence des impulsions laser pour que le point 44 de focalisation des impulsions balaye une distance, par exemple de l'ordre du centimètre, sur la surface du matériau ou de l'objet à analyser.

L'invention prévoit que, quand le premier miroir parabolique est en fin de course, par exemple en position supérieure comme représenté en figure 4, il envoie les impulsions laser sur un miroir plan 46 monté sur la surface interne de l'embout de mesure 22 et orienté de façon à réfléchir les

surface interne de l'embout de mesure 22 et orienté de façon à réfléchir les impulsions laser vers un échantillon 50 porté par un support 48 monté fixement dans l'embout 22, par exemple en alignement vertical avec le miroir 46 comme représenté au dessin.

5 Le système optique monté à l'intérieur du boîtier 10 comprend également des moyens de captation de la lumière émise par le plasma généré par les impulsions laser focalisées sur la surface du matériau ou de l'objet à analyser.

10 Cette lumière est captée au travers du hublot 28 et réfléchi par une seconde zone du premier miroir parabolique 32 en direction d'un second miroir plan 52, placé à côté du premier miroir plan 30 et sur le même support que celui-ci, pour réfléchir la lumière captée vers un second miroir parabolique 54 qui focalise la lumière captée sur l'extrémité d'une fibre optique 56 montée par un connecteur 58 dans un orifice du boîtier 10, cette
15 fibre optique 56 transmettant la lumière captée jusqu'au spectromètre monté dans le coffret 16. Les deux miroirs plans 30, 52 sont à la verticale du premier miroir parabolique 32 et horizontalement au niveau du second miroir parabolique 54.

20 Le second miroir parabolique 54 est en dehors de l'axe optique du générateur laser 18 et est orienté perpendiculairement au premier miroir parabolique 32.

25 Le trajet de la lumière captée est désigné par la référence 60 dans les dessins, où l'on voit que la réflexion de la lumière sur le premier miroir parabolique 32, sur le second miroir plan et sur le second miroir parabolique 54 se fait à 90°.

30 La fibre optique 56 passe par exemple dans la garde de la poignée 12 et aboutit au spectromètre représenté schématiquement en figure 5, qui comprend essentiellement, à l'intérieur d'un boîtier 62, une fente d'entrée 64 alignée avec un réseau de diffraction 66 en regard duquel est monté un miroir plan 68 réfléchissant la lumière diffractée sur deux détecteurs 70 tels par exemple que des barrettes linéaires de photodétecteurs du type CCD

ou analogue, les deux détecteurs 70 étant sensiblement juxtaposés et couvrant deux plages différentes du spectre lumineux.

Dans l'exemple de réalisation représenté aux dessins, le générateur laser 18 est du type Nd : YAG émettant un rayonnement infrarouge à une longueur d'onde de 1064 nm. Ce générateur laser est pompé par des diodes optiques fonctionnant en régime impulsionnel et est équipé d'un modulateur électro-optique (Q switch) fonctionnant à 20 Hz, ce qui permet de délivrer des impulsions laser de 10 mJ ayant une durée à mi-hauteur de 5 ns à une cadence de 20 Hz. Le faisceau laser a un profil d'intensité gaussien et son diamètre est d'environ 1 mm à la sortie du générateur 18.

Si nécessaire dans les applications envisagées, la fréquence du faisceau laser peut être doublée, triplée ou quadruplée au moyen de cristaux non linéaires qui sont placés sur le trajet du faisceau laser pour modifier sa longueur d'onde de 1064 nm à 532 nm, puis à 266 nm par exemple.

Les deux lentilles 20 traversées par les impulsions laser à la sortie du générateur 18 sont respectivement divergente et convergente pour augmenter le diamètre du faisceau laser à environ 2,5 mm, afin de réduire la densité de puissance sur le premier miroir parabolique 32 et sur les miroirs plans 30 et 46, et de focaliser les impulsions laser avec un diamètre plus faible sur le matériau ou l'objet à analyser.

Le premier miroir plan 30 qui réfléchit les impulsions laser en direction de la première zone du premier miroir parabolique 32 porte un revêtement diélectrique améliorant sa réflectivité.

La zone du premier miroir parabolique 32 qui reçoit les impulsions laser porte un revêtement diélectrique du même type que celui du premier miroir 30 pour augmenter la réflexion de ces impulsions. Dans l'exemple de réalisation représenté, les rayons de courbure du premier miroir parabolique 32 sont de l'ordre de 65 mm. Cela permet de focaliser les impulsions laser à une distance de 65 mm, correspondant à la face d'extrémité avant de l'embout de mesure 22. Le diamètre du point de

focalisation des impulsions laser sur la surface du matériau ou de l'objet à analyser est d'environ 100 μm . Cette dimension est réglable par un choix approprié des lentilles 20 montées en sortie du générateur laser 18.

La seconde zone du miroir parabolique 32, le miroir plan 52 et le
5 second miroir parabolique 54 comportent des revêtements métalliques pour améliorer la réflexion de la lumière captée, par exemple un film multicouches diélectriques avec une base aluminium pour augmenter la réflectivité dans le spectre visible et en ultraviolet, par exemple de 190 à 900 nm.

10 Le boîtier 10 contient encore une carte électronique 72 montée sous le générateur laser 18, pour la commande de ce générateur et des différents moteurs, systèmes de sécurité et voyants, ainsi qu'un écran vidéo 74 tel qu'un écran de terminal informatique pour l'affichage des résultats de mesure, monté à l'extrémité arrière du boîtier 10, et relié à des
15 moyens de traitement de l'information qui sont logés dans le coffret 16 et qui reçoivent en entrée les signaux de sortie des détecteurs 70.

Ce dispositif fonctionne de la façon suivante :

Le boîtier 10 dont le poids est d'environ 2 kg, est tenu à la main par la poignée 12 tandis que le coffret 16 dont le poids est d'environ 3 à 4 kg,
20 est posé au sol à côté de l'opérateur ou fixé sur le dos de celui-ci au moyen d'un harnais.

L'opérateur appuie l'embout de mesure 22 sur le matériau ou l'objet à analyser, pour activer les contacts de sécurité 24, et appuie sur la détente 76 de la poignée pour commander le fonctionnement du générateur laser
25 18, le premier miroir parabolique 32 se trouvant dans sa position la plus basse.

Le générateur laser 18 émet une série d'impulsions laser focalisées en un point de la surface du matériau ou de l'objet à analyser, le nombre d'impulsions émises étant par exemple de 50 à 100 par point de mesure
30 dans l'exemple de réalisation représenté aux dessins. Ces impulsions génèrent un plasma de matière vaporisée qui émet de la lumière dont une

partie est captée à travers le hublot 28 et réfléchi par le premier miroir parabolique 32 sur le second miroir plan 52 qui la renvoie sur le second miroir parabolique 54 pour la focaliser sur l'entrée de la fibre optique 56 menant au spectromètre monté dans le coffret 16.

5 Dans l'exemple de réalisation décrit et représenté aux dessins, les détecteurs linéaires 70 comprennent chacun 2048 photodétecteurs CCD ayant une taille de $13\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ et reçoivent des longueurs d'ondes dans les bandes 200-240 nm et 300-340 nm avec une résolution spectrale de 40 pm. L'intégration du rayonnement électromagnétique sur chaque
10 détecteur est synchronisée avec l'émission de l'impulsion laser, avec un délai de par exemple 500 ns entre l'émission de l'impulsion laser et le début de l'intégration du rayonnement.

Le réseau de diffraction 66 est un réseau concave gravé corrigé des aberrations chromatiques et comprenant 1200 traits par millimètre, soit une
15 dispersion de 2,1nm/mm.

Les signaux de sortie de détecteur 70 sont traités par les moyens informatiques contenus dans le coffret 16 et sont affichés sur l'écran 74 du boîtier 10, sous forme d'éléments entrant dans la composition du matériau ou de l'objet à analyser et des concentrations de ces éléments.

20 Le déplacement en translation du premier miroir parabolique 32 est commandé automatiquement par appui sur la détente 76. Le premier miroir parabolique 32 est déplacé pas à pas de façon à balayer une ligne d'environ 1 cm de long sur la surface du matériau ou de l'objet à analyser, en effectuant une mesure (correspondant au tir de 50 à 100 impulsions
25 laser) tous les millimètres (les 10 premières impulsions laser servant à nettoyer partiellement la surface).

Lorsque le miroir parabolique 32 arrive en fin de course en position supérieure, les impulsions laser sont orientées sur le miroir 46 de l'embout de mesure et réfléchies sur l'échantillon 50, pour la correction d'une
30 éventuelle dérive spectrale du spectromètre et d'une dérive de la puissance du générateur laser, dues à la température par exemple.

La série de mesures réalisées sur le matériau ou l'objet à analyser permet d'éviter les mesures locales fausses dues à des impuretés, ce qui rend possible d'analyser des matériaux faiblement hétérogènes, par exemple des matériaux réfractaires. Cela permet également, grâce un
5 traitement statistique, d'améliorer les performances de l'analyse.

Comme la place dans l'embout de mesure est très limitée, il est difficile de disposer plus d'un ou de deux échantillons 50 sur le porte-échantillon 48. Pour pallier cet inconvénient, l'invention prévoit de monter (fig. 6) un bouchon de calibration 77 sur l'embout de mesure ou à la place
10 de l'embout de mesure en regard du hublot de sortie du boîtier, ce bouchon comprenant un disque tournant motorisé 78 portant une dizaine d'échantillons 50. Le disque 78 est entraîné en rotation par un moteur 79 alimenté par un câble USB par exemple, la rotation du disque 78 permettant de placer les différents échantillons successivement sur l'axe de
15 tir des impulsions laser.

On peut ainsi corriger et vérifier des courbes de calibration utilisées pour les déterminations des concentrations des composants identifiés d'un matériau ou d'un objet analysé.

On peut également effectuer une calibration automatique du
20 dispositif d'analyse, par exemple à chaque changement d'application.

On a représenté schématiquement en figure 7 une variante de réalisation de l'invention, selon laquelle on a ajouté au dispositif des figures 1 à 6 une cartouche 80 de gaz neutre, tel que de l'argon ou de l'azote, qui est reliée par une électrovanne 82 et un conduit 84 à l'embout de mesure
25 22 pour diffuser le gaz neutre au niveau du plasma formé sur la surface du matériau ou de l'objet à analyser.

De préférence, le gaz neutre n'est pas diffusé de façon continue, mais par intermittences, pour limiter la consommation de gaz.

Cela permet notamment de réaliser in situ des mesures de
30 concentration d'éléments qui sont normalement présents dans l'air ambiant, comme par exemple l'azote, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. On peut

ainsi mesurer avec précision le taux de carbone d'un acier, et mesurer des concentrations de composés organiques, notamment dans des matériaux plastiques. Cela permet également d'améliorer la répétabilité des mesures en limitant la contribution de l'air ambiant sur le plasma.

5 Selon une autre caractéristique de l'invention, on associe au générateur laser une diode laser pour réchauffer le plasma produit par une première impulsion laser fournie par le générateur laser 18. On utilise pour cela une diode laser émettant dans l'infrarouge, par exemple sur une longueur d'onde de 800 nm. Une telle diode peut délivrer une impulsion
10 d'une durée de 200µs avec une énergie de 4 à 20 mJ. On peut également utiliser des combinaisons de plusieurs diodes laser (« stacks ») pour augmenter l'énergie totale réchauffant le plasma (par exemple 20 à 200 mJ).

 Le réchauffage du plasma permet de réinjecter de la matière dans le
15 plasma et d'augmenter sa température. Ainsi, le niveau du signal capté est augmenté et la sensibilité de la mesure est améliorée.

 Selon une autre variante de réalisation de l'invention, représentée schématiquement en figure 8, on utilise un seul boîtier 10 qui est portable et autonome et qui est alimenté électriquement à partir d'une batterie 86
20 montée sur la partie inférieure de la poignée 12 du dispositif. Le boîtier du spectromètre raccordé à la fibre optique 56 peut alors être monté sur un côté du boîtier 10, tandis que la carte de commande contrôle et de traitement 90 est fixée sur l'autre côté du boîtier 10.

 Le poids du dispositif complet de la figure 8 est de l'ordre de 3,5 kg.

25 Dans la variante de réalisation de la figure 9 (qui est une vue simplifiée pour faciliter la compréhension), le boîtier 10 du dispositif selon l'invention (non équipé de l'embout 22) est monté au-dessus d'un convoyeur 90 d'une ligne de production, sur lequel sont déposés des matériaux ou des objets à contrôler ou à identifier.

30 La distance entre le hublot 28 de sortie du boîtier et la surface du convoyeur 90 peut être comprise entre 10 et 100 cm par exemple, le miroir

parabolique 32 du boîtier étant conçu pour focaliser les impulsions laser sur les matériaux ou les objets transportés par le convoyeur.

Avantageusement, le boîtier comprend un système 92 de balayage ou de déflexion de faisceau optique, ce qui permet d'effectuer des mesures
5 sur des objets qui ne sont pas posés au centre du convoyeur.

Dans cette variante de réalisation, le boîtier 10 est fixe et on peut l'équiper d'un générateur laser plus puissant.

Les applications du dispositif selon l'invention sont multiples et variées :

- 10 - analyse et contrôle de la composition de métaux, en particulier d'aluminium,
- analyse et identification de matériaux plastiques, notamment de plastiques noirs,
- analyse et contrôle d'additifs dans des matériaux plastiques,
15 notamment pour la recherche de charges et d'additifs interdits,
- identification des composants principaux de pièces réfractaires utilisées dans l'industrie, en vue de leur recyclage,
- détection d'explosifs sur le terrain,
- analyse et contrôle de composants de marquage utilisés dans des
20 produits de l'industrie du luxe et de l'industrie pharmaceutique, notamment dans le cadre de lutte anti-contrefaçon.

REVENDICATIONS

1. Dispositif d'analyse de matériaux par spectroscopie de plasma, comprenant un générateur laser (18), des moyens de focalisation
5 d'impulsions laser produites par le générateur sur un matériau à analyser, des moyens de captation de la lumière du plasma produit par les impulsions laser à la surface du matériau et de transmission de cette lumière à un spectromètre associé à des photodétecteurs (70) reliés en
10 sortie à des moyens de traitement de l'information, caractérisé en ce que les moyens de focalisation des impulsions laser et les moyens de captation de la lumière du plasma sont constitués d'un système optique monté avec le générateur laser (18) et des cartes de contrôle du générateur laser dans un boîtier (10) portable et manipulable d'une main, le système optique étant
15 monté dans le boîtier (10) entre le générateur laser et un hublot de sortie (28) et comprenant un premier miroir parabolique (32) pour la focalisation du faisceau laser sur le matériau à analyser et la captation de la lumière du plasma, et deux miroirs plans (30, 52) agencés par rapport au premier miroir parabolique (32) pour renvoyer vers ce miroir les impulsions laser émises par le générateur (18) et pour renvoyer la lumière du plasma reçue
20 du premier miroir parabolique (32) vers un second miroir parabolique (54) focalisant cette lumière sur une extrémité des moyens de transmission reliés au spectromètre.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les miroirs plans (30, 52) sont juxtaposés et disposés à la verticale du premier
25 miroir parabolique (32) et horizontalement au niveau du second miroir parabolique (54).

3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le premier miroir parabolique (32) est déplaçable le long de l'axe d'incidence des impulsions laser, pour un balayage en translation de la
30 surface du matériau à analyser.

4. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que le premier miroir parabolique est monté sur un support (36) déplacé en translation par une vis sans fin motorisée (38) commandée par les moyens de commande (76) du générateur laser.

5 5. Dispositif selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'un embout de mesure (22) est monté sur le boîtier (10) en regard du hublot de sortie (28) et comprend un miroir de calibration (46) réfléchissant les impulsions laser, lorsque le premier miroir parabolique (32) est dans une position de fin de course, sur un échantillon de calibration (50) monté
10 dans l'embout de mesure (22).

6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un bouchon de calibration (77) destiné à être monté sur le boîtier (10) en regard du hublot de sortie (28), ce bouchon comprenant un support motorisé (78) portant un nombre déterminé
15 d'échantillons (50) de matériaux différents, placés l'un après l'autre sur l'axe d'incidence des impulsions laser à la sortie du boîtier.

7. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier miroir parabolique (32) comprend une zone de réflexion des impulsions laser et une zone de réflexion de la
20 lumière du plasma, ces deux zones étant adjacentes et extérieures l'une à l'autre et comportant chacune un revêtement réfléchissant adapté aux longueurs d'ondes à réfléchir.

8. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le miroir plan (30) de réflexion des impulsions laser
25 comprend un revêtement réfléchissant du type diélectrique et le miroir plan (52) réfléchissant la lumière du plasma comprend un revêtement réfléchissant du type métallique.

9. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second miroir parabolique (54) comporte un
30 revêtement réfléchissant métallique et focalise la lumière du plasma sur

l'extrémité d'une fibre optique multimode (56) dont l'autre extrémité est reliée à l'entrée du spectromètre.

10. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le spectromètre comprend un boîtier (62) formé avec
5 une fente d'entrée équipée d'un connecteur de raccordement de fibre optique, un réseau de diffraction (66), un miroir de renvoi (68) recevant la lumière diffractée par le réseau, et au moins un détecteur linéaire (70) à photodétecteurs recevant la lumière réfléchiée par ce miroir.

11. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce que le
10 spectromètre comprend deux détecteurs linéaires (70) sensiblement juxtaposés, couvrant deux plages distinctes du spectre lumineux, par exemple de 200 à 240 nm et de 300 à 340 nm.

12. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens d'injection d'un gaz neutre
15 sur la zone de formation de plasma à la surface du matériau à analyser, ces moyens comprenant une cartouche (80) de gaz neutre montée sur le boîtier (10) et équipée d'une électrovanne de sortie (82) reliée par un conduit (84) à l'embout de mesure (22).

13. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de réchauffage du plasma
20 produit à la surface du matériau, ces moyens de réchauffage comprenant au moins une diode laser émettant des impulsions focalisées par le premier miroir parabolique (32) sur la zone de formation de plasma.

14. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le boîtier (10) est relié à un coffret (16) contenant le
25 spectromètre, des moyens d'alimentation électrique, par exemple du type à batterie, et une carte de commande-contrôle et de traitement informatique.

15. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le spectromètre (62), des moyens (86) d'alimentation électrique par
30 exemple du type à batterie, et une carte (90) de contrôle-commande et de

traitement information sont portés par le boîtier (10) contenant le générateur laser.

16. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (74) d'affichage des résultats d'analyse, ces moyens comprenant un écran de terminal informatique
5 monté sur la face arrière du boîtier (10) contenant le générateur laser, pour l'affichage des composants du matériau analysé et des concentrations de ces composants.

17. Dispositif selon l'une des revendications précédentes,
10 caractérisé en ce qu'il est monté dans une ligne de production, par exemple au-dessus d'un convoyeur (90) et à une distance de celui-ci comprise entre 10 cm et 100 cm par exemple, et comprend des moyens (92) de balayage ou de déflexion de faisceau optique.

1/4

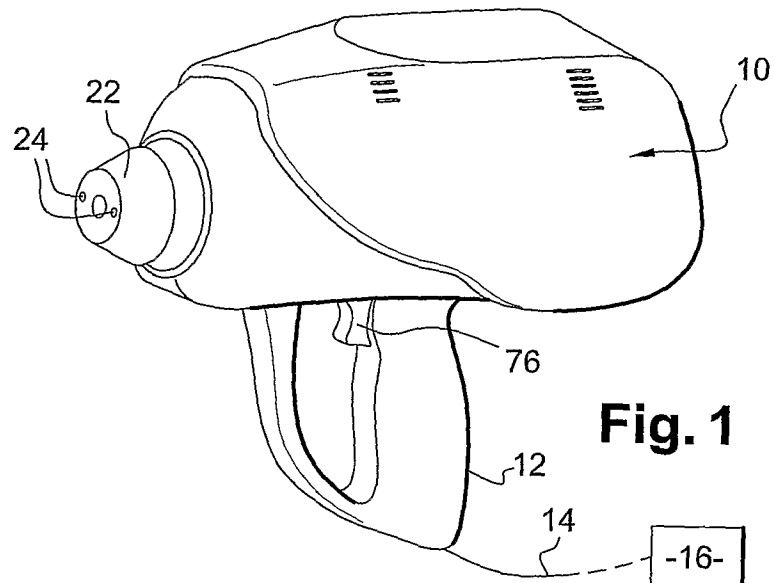


Fig. 1

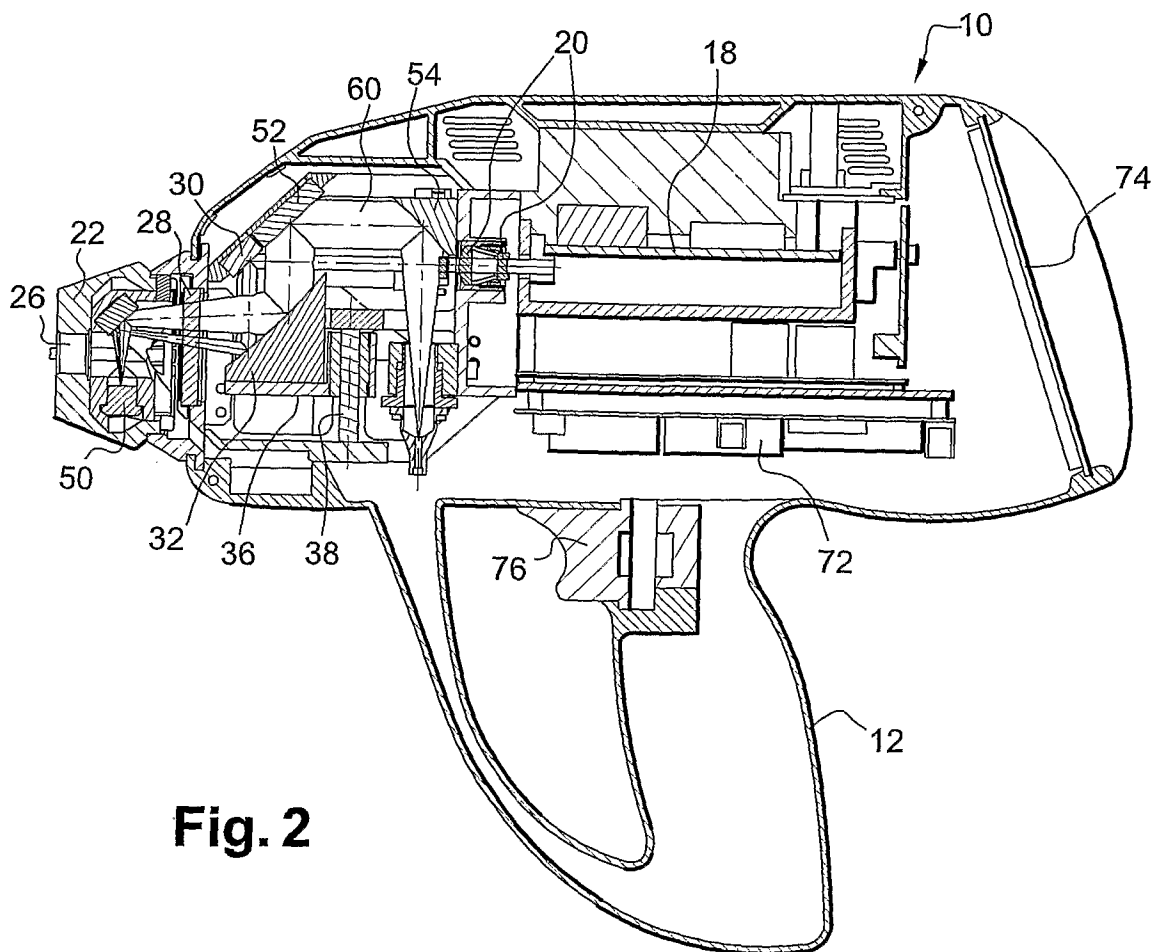


Fig. 2

2 / 4

Fig. 3

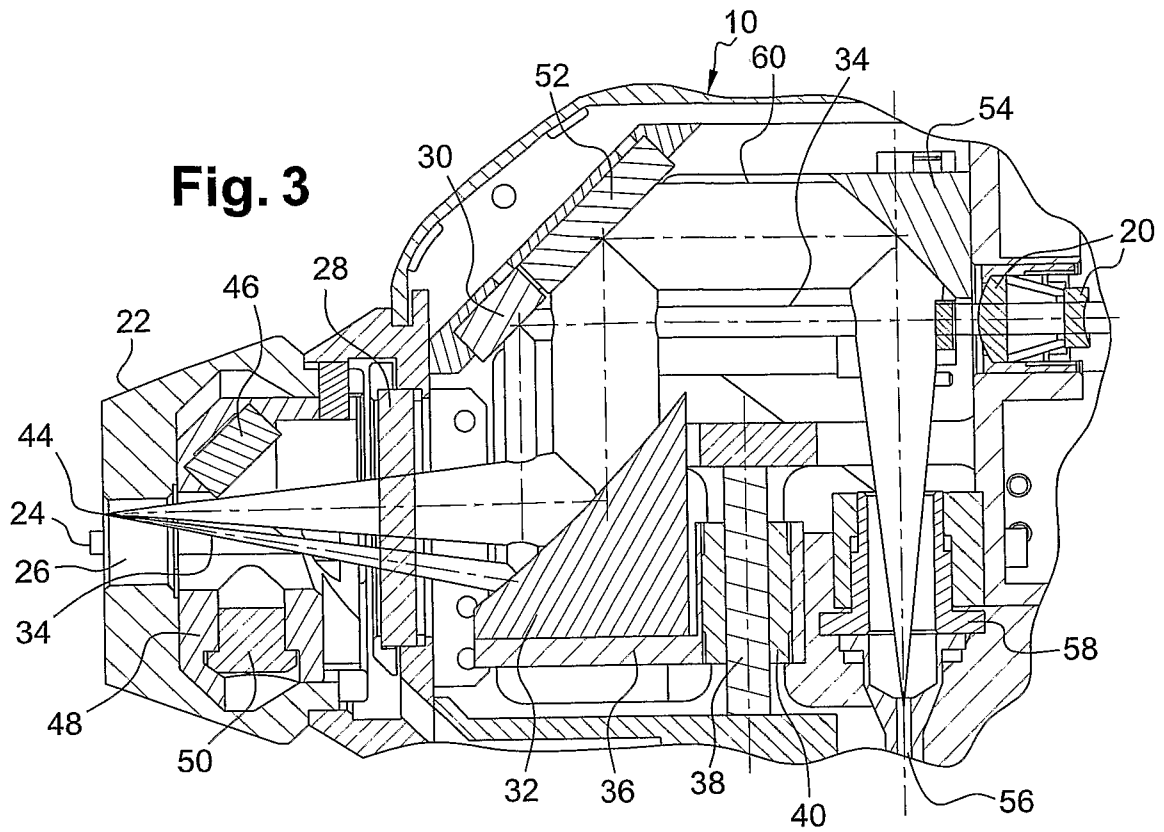
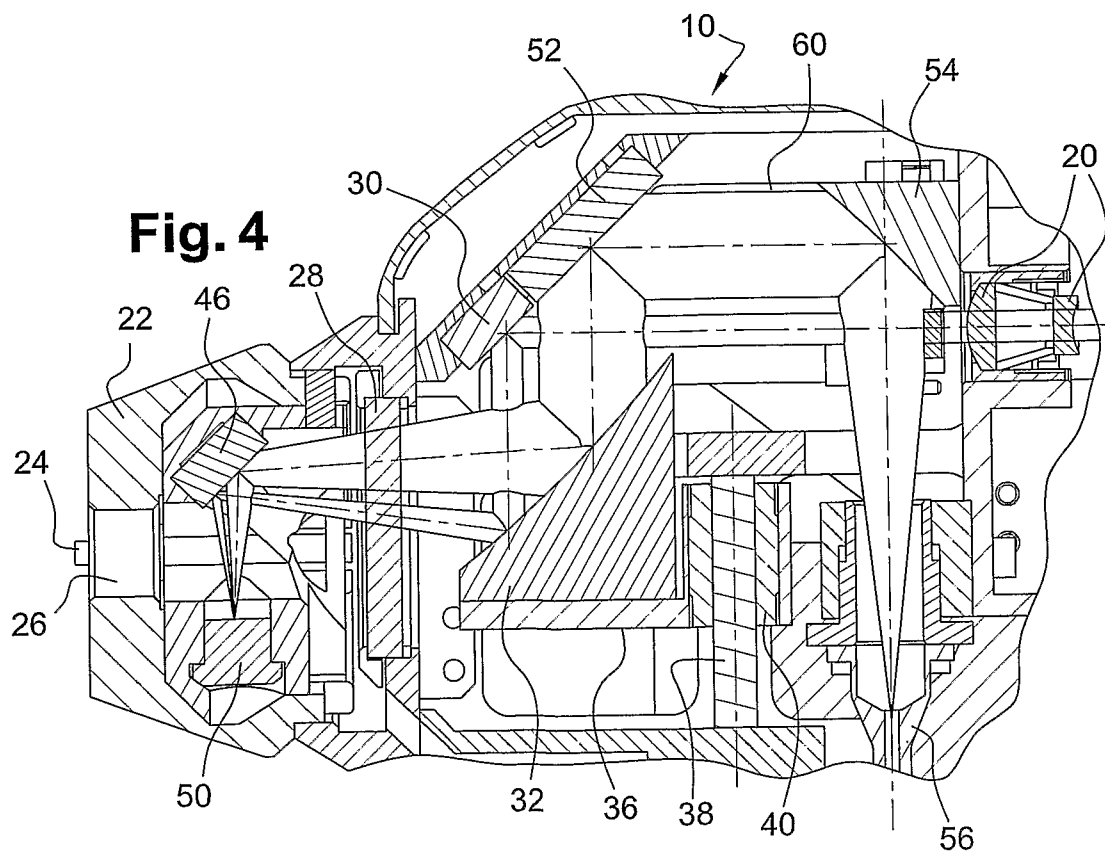


Fig. 4



3 / 4

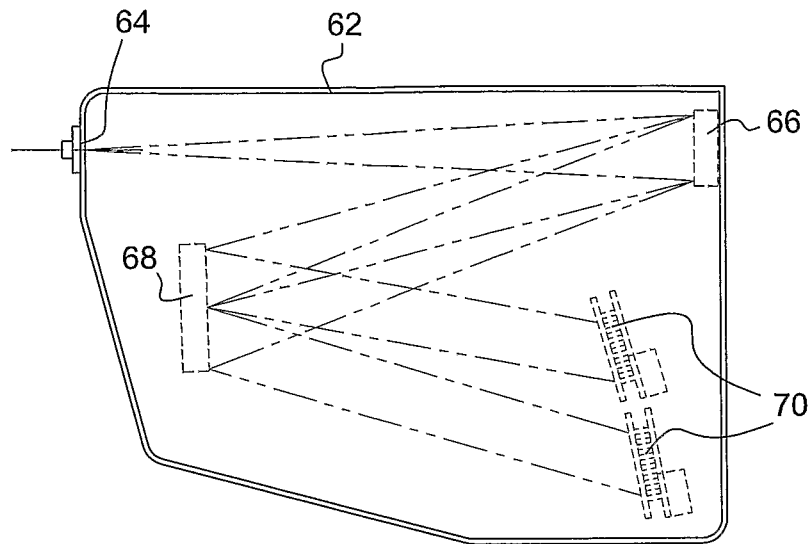


Fig. 5

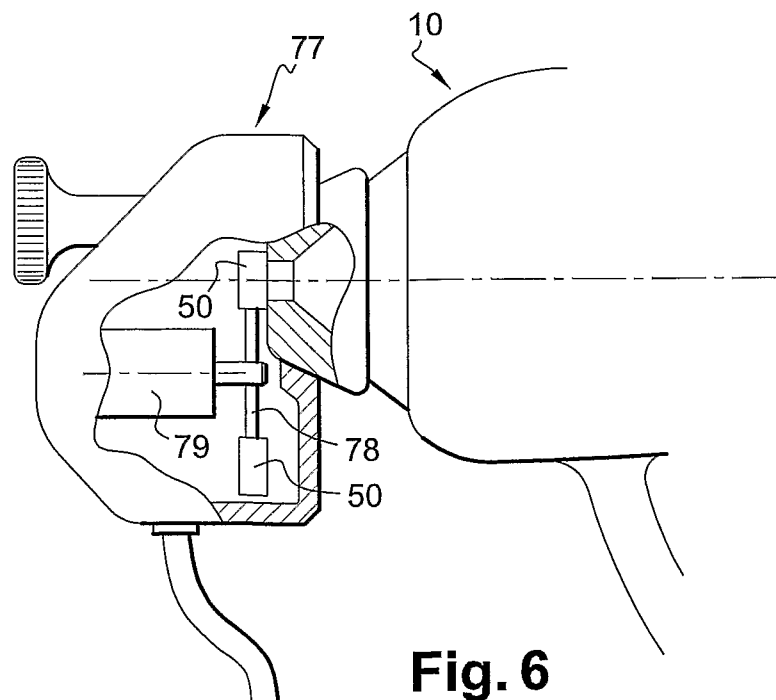


Fig. 6

4 / 4

Fig. 7

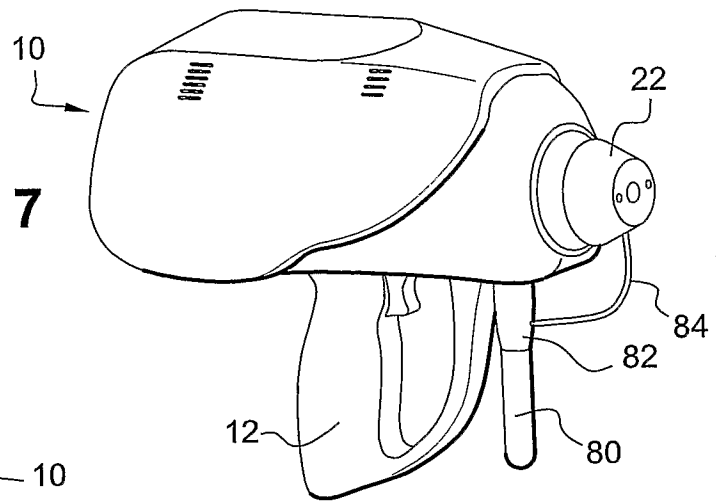


Fig. 8

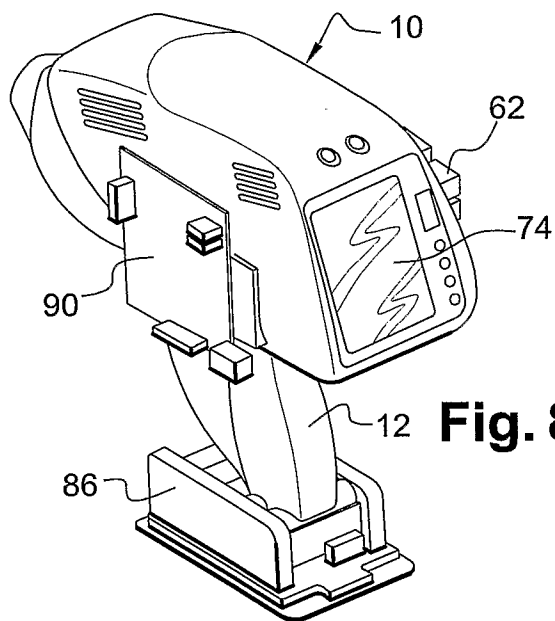
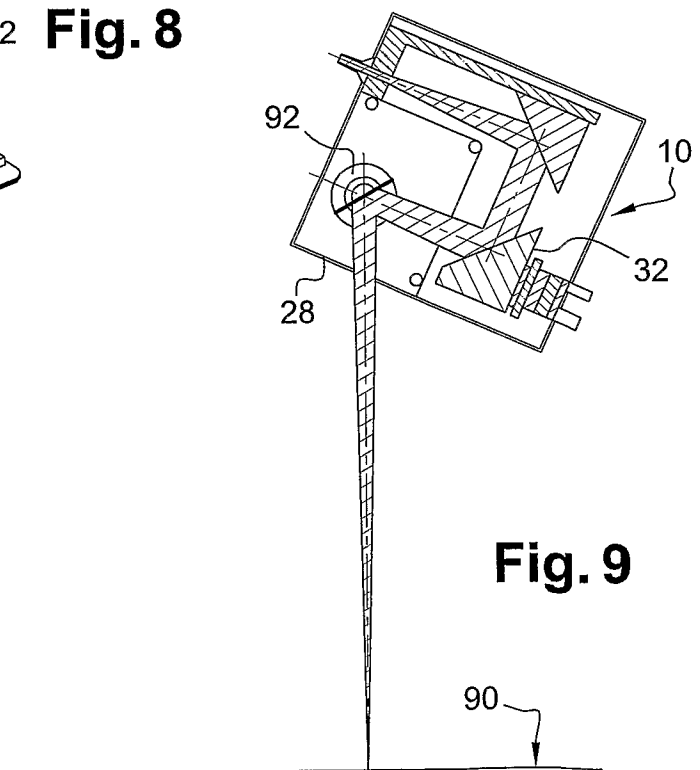


Fig. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/001272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G01J3/02 G01J3/443 G01N21/27 G01N21/71

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)

G01J 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/229698 A1 (BEECROFT MICHAEL T [US] ET AL BEECROFT MICHAEL THOMAS [US] ET AL) 20 October 2005 (2005-10-20) paragraphs [0061] - [0066] figures 8,9	1-17
A	FICHET P-ET AL: "DETERMINATION OF IMPURITIES IN URANIUM AND PLUTONIUM DIOXIDES BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY" APPLIED SPECTROSCOPY, THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY. BALTIMORE, US, vol. 53, no. 9, 1 September 1999 (1999-09-01), pages 1111-1117, XP000903103 ISSN: 0003-7028 figure 2	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier document 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 special 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

17 décembre 2009

Date of mailing of the international search report

05/01/2010

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

Jacquin, Jérôme

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/001272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005229698	A1	20-10-2005	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/001272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01J3/02 G01J3/443 G01N21/27 G01N21/71		
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) G01J G01N		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2005/229698 A1 (BEECROFT MICHAEL T [US] ET AL BEECROFT MICHAEL THOMAS [US] ET AL) 20 octobre 2005 (2005-10-20) alinéas [0061] - [0066] figures 8,9 -----	1-17
A	FICHET P ET AL: "DETERMINATION OF IMPURITIES IN URANIUM-AND PLUTONIUM DIOXIDES BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY" APPLIED SPECTROSCOPY, THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY. BALTIMORE, US, vol. 53, no. 9, 1 septembre 1999 (1999-09-01), pages 1111-1117, XP000903103 ISSN: 0003-7028 figure 2 -----	1-17
☐ 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 17 décembre 2009		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/01/2010
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 Jacquin, Jérôme

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR2009/001272

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de
publication

US 2005229698	A1	20-10-2005	AUCUN
---------------	----	------------	-------