

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②①

**N° 81 10086**

---

⑤④ Spectromètre à fluorescence atomique et à plasma couplé inductivement.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). G 01 N 21/62.

②② Date de dépôt..... 20 mai 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 22 mai 1980, n° 152.387.*

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 48 du 27-11-1981.

---

⑦① Déposant : Société dite : BAIRD CORPORATION, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Donald R. Demers et Charly D. Allemand.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, Office Josse et Petit,  
8, av. Percier, 75008 Paris.

---

Spectromètre à fluorescence atomique et à plasma couplé inductivement.

La présente invention concerne, d'une façon générale, les spectromètres à fluorescence et elle a trait, plus particulièrement, à une analyse spectroscopique d'échantillons inconnus à l'aide d'un spectromètre à fluorescence atomique à plasma couplé inductivement.

Jusqu'au début des années 1960, on a effectué des mesures à des fins générales en spectroscopie atomique en utilisant des instruments à émission atomique de flamme (EAF). Les instruments EAF n'utilisent aucune source d'excitation extérieure. Par contre, dans les instruments EAF, les atomes libres sont excités par collision thermique avec des espèces sous énergie élevée de la source d'atomisation (par exemple les atomes du gaz de flamme) et une partie des atomes excités subissant une désactivation par radiation est mesurée. Dans la spectroscopie par émission atomique (EA), tous les niveaux d'énergie possibles au-dessus de l'état normal ou fondamental d'un élément donné sont peuplés et tous ces niveaux excités subissent une désactivation par radiation. Par conséquent, les spectres EA sont riches en raies spectrales, particulièrement lorsque l'échantillon analysé contient plus d'un élément.

Dans les années 1960, les instruments de spectroscopie par absorption atomique de flamme (SAAF) ont été utilisés de façon croissante. Ces instruments (SAAF) utilisent une source d'excitation séparée, comme par exemple une lampe à cathode creuse, pour chaque élément analysé dans l'échantillon en plus de la flamme et du monochromateur utilisé dans un instrument EAF. Dans la spectroscopie par absorption atomique de flamme (AA), la source d'atomisation (c'est-à-dire la flamme) fonctionne principalement de manière à dissocier un échantillon en ses atomes constituants et à laisser ces derniers dans leur état d'énergie le plus bas, c'est-à-dire leur état normal ou fondamental de niveau d'énergie. Dans la spectroscopie (AA) c'est le rôle de la source d'excitation séparée d'exciter certains de ses atomes libres et les faire passer de leur état normal à un état de niveau d'énergie plus élevé. Dans ce processus, ces atomes absorbent une certaine partie de la radiation de la source d'excitation.

tation et la fraction absorbée par rapport au cas où aucun atome de l'élément analysé n'est présent dans la source d'atomisation indique la concentration de cet élément dans cet échantillon. Dans un instrument AA, les spectres résultants sont clairs et simples étant donné que chaque élément présente son absorption la meilleure à sa longueur d'onde caractéristique. Le signal observé à cette longueur d'onde caractéristique est indicateur de la concentration de cet élément dans l'échantillon. Toutefois, dans un instrument AA, la radiation de la source d'excitation séparée, de la source d'atomisation et du détecteur doivent tous se trouver sur le même axe. En raison de cette obligation, il est extrêmement difficile de concevoir un instrument AA multicanaux pour une analyse multiéléments. Par conséquent, les analyses AA multiéléments sont effectuées séquentiellement sur des instruments AA à simple canal.

Il n'existe pas une telle contrainte dans la spectroscopie à fluorescence atomique (FA). Contrairement à la spectroscopie AA, dans la spectroscopie FA, la source d'excitation peut être montée n'importe où en dehors de l'axe "source d'atomisation-détecteur." Dans la plupart des instruments de spectroscopie FA, la source d'excitation et le détecteur sont disposés à angle droit l'un par rapport à l'autre dans un plan horizontal pendant l'observation de la radiation de fluorescence émise de façon isotropique par le produit à analyser dans la source d'atomisation. Par conséquent, la conception d'un instrument FA multicanaux pour analyse de multiéléments est, d'une façon inhérente, plus simple que dans le cas d'un instrument AA. En outre, c'est une caractéristique en spectroscopie FA que les spectres FA sont simples comme en spectroscopie AA.

Pendant les années 1970, une nouvelle source d'atomisation prometteuse est apparue : le plasma couplé inductivement (PCI). Un plasma est défini comme étant un gaz lumineux dont une fraction importante des atomes et des molécules est ionisée. Les plasmas sont par conséquent considérés comme étant des conducteurs gazeux. Comme tels, les plasmas présentent facilement une altération avec les champs magnétiques permettant de coupler un plasma à une source d'énergie haute fréquence. L'apparition du plasma couplé inductivement (PCI) a conduit

- à une large utilisation des systèmes de spectroscopie par émission atomique à plasma couplé inductivement (SEA-ICP) particulièrement dans l'analyse multiéléments simultanée (AMS) pour de nombreux éléments sous forme de traces. En effet, contrairement à la spectroscopie AA et à la spectroscopie AS, dans le système SEA-PCI, aucune source d'excitation séparée n'est nécessaire pour chaque élément en cours d'analyse. Par conséquent, la spectroscopie AMS peut être effectuée d'une façon relativement simple.
- Toutefois, un système SEA-PCI présente un sérieux inconvénient qui réside dans le problème de l'interférence des raies spectrales. Ce problème de l'interférence des raies spectrales est particulièrement sérieux lorsque l'on analyse un échantillon pour détecter les traces de métaux en présence d'autres métaux tels que le tungstène, le cérium, l'uranium, le fer, le vanadium et autres métaux analogues. On a constaté que ces métaux et un grand nombre <sup>des</sup> métaux de transition ainsi que tous les métaux de la famille des lanthanides sont riches en raies spectrales dans la région de la longueur d'onde de 220-420 nm utilisée habituellement dans une analyse typique SEA-PCI. Il en résulte que tout système SEA-PCI doit comprendre un spectromètre à haute résolution. Néanmoins, une analyse SEA-PCI d'un échantillon contenant plusieurs métaux à des concentrations supérieures à leurs niveaux de détection respectifs présente encore de nombreux cas de chevauchement des raies d'émission des éléments présents dans l'échantillon. L'analyste doit alors détecter quelle est la fraction éventuelle du signal d'émission atomique mesuré total qui, dans chaque canal, provient d'un élément recherché et quelle <sup>est</sup> la fraction (ou les fractions) qui provient d'un élément (ou des éléments) interférant. Des changements de fentes et l'utilisation de calculateurs pour contribuer à résoudre le recouvrement sont nécessaires pour obtenir des résultats fiables et précis. En outre, la largeur de bande de la raie d'émission atomique dans les alés dans le PCI (également dans les flammes) peut atteindre 0,5 angstroms ou plus. De ce fait la conception d'un spectromètre avec une résolution meilleure que 0,5 angstroms, tout en réduisant le nombre des cas d'interférence par chevauchement de raies spectrales, ne les

élimine cependant pas. Le problème des interférences par chevauchement de raies spectrales est et reste donc une limitation fondamentale à l'utilisation des systèmes SEA-PCI.

Un objectif principal de la présente invention est de  
5 remédier aux inconvénients ci-dessus en réalisant un système (SFA-PCI) de spectromètre à fluorescence atomique à plasma couplé inductivement pour l'analyse multiéléments simultanée (AMS) d'échantillons inconnus.

De façon plus particulière un objectif de la présente  
10 invention est de réaliser un système SFA-PCI comprenant un plasma couplé inductivement pour atomiser un échantillon dispersé dirigé le long de son axe central, une pluralité de postes optiques disposés radialement autour de l'axe central, chaque  
15 poste comprenant un illuminateur d'excitation et un détecteur de fluorescence focalisés dans la même région du courant de plasma, et un système de lecture couplé aux postes optiques pour identifier les échantillons inconnus. De préférence, l'illuminateur d'excitation est une lampe à cathode creuse  
20 modifiée caractérisée par l'obtention d'un angle large d'une radiation de forte intensité et par le fait que le détecteur de fluorescence comprend un filtre optique d'interférence adapté à la radiation caractéristique de l'illuminateur d'excitation et que le système de lecture comprend un multi-  
25 plexage et une modulation intermittente des illuminateurs d'excitation.

D'autres objectifs de la présente invention apparaîtront dans la description donnée ci-après en référence aux dessins ci-annexés, sur lesquels :

la figure 1 est une élévation - coupe avant avec  
30 partie arrachée d'un instrument SFA-PCI réalisé selon la présente invention;

la figure 2 est une vue en plan, à échelle agrandie, d'une partie de l'instrument SFA-PCI représenté sur la figure 1;

35 la figure 3 est une élévation de face d'une fraction de la partie d'instrument SFA-PCI de la figure 2;

la figure 4 est une élévation latérale, dans la direction des flèches 4-4 de la figure 3, de la partie d'instrument représentée sur la figure 3;

la figure 5 est une vue schématique d'une lampe à cathode creuse modifiée selon la présente invention;

la figure 6 est un schéma synoptique d'un système de lecture comprenant un multiplexage et une modulation intermittente pour l'instrument SFA-PCI représenté sur la figure 1;

la figure 7 montre des trains d'impulsions pour la modulation intermittente des trois canaux de l'instrument SFA-PCI de la figure 1; et

la figure 8 représente le traitement des signaux d'un des canaux dans le système de lecture de la figure 6.

D'une façon générale, le mode de réalisation illustré d'un spectromètre à fluorescence atomique et à plasma couplé inductivement (SFA-PCI) 10 pour l'analyse multiéléments simultanée (AMS) d'échantillons inconnus en solution comprend une source d'atomisation 12 dirigée le long d'un axe central 14, plusieurs postes optiques 16 disposés radialement autour de l'axe central 14, et un système de lecture 18 pour identifier les échantillons inconnus. De préférence, la source d'atomisation 12 est un courant 20 de plasma commandé par un couplage inductif avec un générateur rf (radio fréquence) 22 du type décrit dans le brevet U.S. 3 958 883. Les enseignements de ce brevet U.S. 3 958 883 concernant les générateurs radio fréquence sont incorporés dans le présent exposé à titre de référence. Dans une variante, la source d'atomisation 12 peut être une flamme, un atomiseur électrothermique ou tout autre type de plasma qui n'est pas contrôlé obligatoirement par radio fréquence. Chacun des divers postes optiques 16 comprend un illuminateur d'excitation 24 et un détecteur de fluorescence 26 dirigés respectivement le long d'axes 28 et 30 et focalisés dans la même région dans le courant de plasma 20. De préférence, l'illuminateur d'excitation 24 est une lampe 32 à cathode creuse (voir figure 5) modifiée selon la présente invention de manière que l'on recueille de la cathode des radiations de forte intensité sous un angle large. De préférence également, le détecteur 26 de fluorescence est un tube photomultiplicateur 34 qui comprend un filtre 36 d'interférence optique adapté à la radiation caractéristique de sa lampe associée 32 à cathode creuse (voir figure 3). De préférence encore, les sys-

tème de lecture 18 comprend un multiplexage et une modulation intermittente des illuminateurs d'excitation 24, comme on va le décrire de façon plus complète ci-après en référence à la figure 6.

5 Comme on peut le voir sur la figure 1, l'instrument SFA-PCI 10 est un instrument du type à banc qui comprend un coffre de support 38 sur lequel est monté un couvercle central 40 muni d'une cheminée d'échappement 42. Le coffre de support 38 loge, derrière un panneau avant 44, le système de  
10 lecture 18 et le générateur radio fréquence 22. Le système de lecture 18 comprend un clavier 46 et un dispositif d'affichage 48 monté sur le panneau avant 44. Le panneau avant 44 loge également une pluralité de boutons de commande 50 et plusieurs instruments de mesure 52 qui sont nécessaires pour le  
15 fonctionnement de l'instrument SFA-PCI 10. En nébuliseur 54 d'échantillon est monté dans la partie centrale du coffre de support 38 et communique par l'intermédiaire d'un tube 56 avec une torche 58 à plasma. Une bobine d'induction 60 entoure la torche 58 à plasma et est reliée au générateur rf 22 de  
20 manière à fournir, par couplage inductif, une énergie rf accordée et adaptée au courant 20 de plasma. Le rôle du courant 20 du plasma dans l'instrument AES-PCI 10 est simplement d'atomiser l'échantillon en fournissant de ce dernier une large population d'état fondamental ou état normal. Ce n'est  
25 pas le rôle du courant 20 du plasma d'exciter également cette population d'état normal en la faisant passer à des niveaux d'énergie plus élevés, comme c'est le cas dans l'instrument SEA-PCI. Par conséquent, le courant 20 de plasma est porté à une énergie rf croissante bien supérieure à celle nécessaire  
30 pour maintenir une décharge de plasma stable mais est considérablement inférieure à celle utilisée pour l'instrument SEA-PCI. En outre, et comme on peut mieux le voir sur la figure 3, la lampe 32 à cathode creuse et le tube photomultiplicateur (PM) 34 sont focalisés chacun à une région 62 du courant 20 de  
35 plasma qui est non seulement commune à cette lampe et à ce tube mais qui se trouve aussi à une hauteur un peu plus élevée dans le courant 20 de plasma que dans le cas d'un instrument SEA-PCI. La région 62 est caractérisée par le fait qu'elle a

un diamètre d'environ 6 mm, comme indiqué par la longueur de la flèche 64 et que son centre se trouve à peu près à 55-70mm au-dessus de la spire supérieure de la bobine d'induction 60, comme indiqué par la longueur de la flèche 66. Il est important de maintenir les perturbations à un minimum dans la région 62 du courant 20 de plasma observé par les postes optiques 16. Du fait que cette région 62 se trouve à une hauteur relativement grande dans le courant 20, le tube extérieur de la torche 58 à plasma a été prolongé légèrement au-dessus de la bobine d'induction 60, comme indiqué par la longueur de la flèche 68 dont la longueur<sup>est</sup> d'environ 40 mm. Ce prolongement de la torche 58 à plasma empêche l'entraînement de l'air jusqu'au courant 20 de plasma et le "tremblotement" consécutif de ce courant. En raison des effets combinés de la commande du courant 20 de plasma une énergie rf croissante inférieure et d'une observation en un point plus élevé dans le courant 20 de plasma, le signal de fond ( $I_p$ ) de la source d'atomisation se trouve considérablement réduit. Ce signal de fond ( $I_p$ ) plus faible se traduit, lui-même, par une amélioration du rapport signal/bruit (S/B) pour l'instrument SFA-PCI 10. D'autres facteurs et les facteurs supplémentaires portant sur une amélioration du rapport S/B dans l'instrument 10 seront indiqués ci-après. On remarquera que la région 62 du courant 20 de plasma en cours d'observation par chacun des postes optiques 16 peut être ajustée vers le haut ou vers le bas autour d'un axe de pivotement 70 pour optimiser encore les conditions. On remarquera également que ces postes optiques 16 sont montés de manière à pouvoir être remplacés pour que l'entretien de ces postes se trouve facilité. Cette possibilité de remplacement permet également de passer d'une combinaison de postes optiques 16 à une autre.

Un examen des figures 2-4 montre que chacun des divers postes optiques 16 est disposé radialement autour de l'axe central 14 dans une disposition double et l'un sur l'autre, les lampes 32 à cathode creuse et les tubes PM 34 étant superposés mais sans être dans le même plan vertical.

Les lampes 32 et les tubes 34 sont décalés verticalement l'un de l'autre de manière à réduire à des niveaux négligeables les interférences.

geables la détection de la lumière réfléchié par les surfaces des objets se trouvant à l'intérieur du couvercle 40. Ce mode de construction permet de monter, comme illustré, dans un seul instrument SFA-PCI 10 de nombreux, par exemple 12, postes optiques 16. Les postes 16 sont séparés par un angle ( $\alpha$ ) de 30°. Chacun de ces postes optiques 16 représente un canal séparé 72 (voir figure 6) à raison d'un pour chaque élément mesuré dans un échantillon. La lampe 32 à cathode creuse de chaque canal 72 est conçue de manière à émettre une radiation caractéristique servant de source d'excitation pour un élément particulier. De même, son tube PM correspondant 34 de chaque canal 72 est muni d'un filtre optique d'interférence 36 qui est adapté à la radiation caractéristique de sa lampe associée 32 à cathode creuse. Pour des raisons qui seront décrites de façon plus détaillée par la suite, les lampes 32 à cathode creuse de chaque canal 72 sont modulées de façon intermittente par des trains d'impulsions respectifs 74, 76 et 78 comme représenté sur la figure 7. La succession dans le temps des trains d'impulsions 74, 76 et 78 n'est maintenue que pendant les mesures effectuées sur les échantillons. En peu de temps (c'est-à-dire environ 10") après la fin d'une mesure d'échantillon, toute génération d'impulsions des illuminateurs d'excitation se termine et reste ainsi jusqu'à ce qu'une autre mesure d'échantillon soit entreprise. Grâce à ce mode intermittent de génération d'impulsions, on a constaté que l'intensité de sortie des illuminateurs d'excitation est constante dans le temps beaucoup plus qu'avec une modulation continue. Par conséquent, les intensités nettes de signal de fluorescence sont très stables dans le temps, l'intervalle entre deux étalonnages de l'instrument peut être augmenté et la durée de vie utile des illuminateurs d'excitation est plus longue.

En outre, chacune des lampes 32 à cathode creuse est modifiée comme représenté sur la figure 5. Cette modification consiste essentiellement en une diminution de la distance (1) qui sépare normalement la cathode creuse 33 de sa fenêtre avant 35. Dans une lampe classique à cathode creuse, cette distance (1) est, de façon caractéristique,

comprise entre 70 et 90 mm. Dans la variante des  
lampe 32 à cathode creuse selon la présente invention, cette  
distance (1) a été réduite à une valeur qui n'est pas supérieure  
à 50 mm et, de préférence, à environ 40 mm. Cette variante de  
réalisation permet de placer un élément de captage optique 39  
5 plus près de la cathode 33 et, par suite, de pouvoir capter et  
focaliser, par exemple en 80, sur la région d'observation 62  
du courant 20 de plasma une fraction, c'est-à-dire un angle  
37 ( $\Omega$ ) de la radiation d'excitation à forte intensité émise  
par la cathode creuse 33, plus importante que ce qui était pos-  
10 sible jusqu'à présent. Cet angle ou cône 37 de plus grande di-  
mension de la radiation d'excitation à forte intensité est à  
son tour également la cause d'une amélioration du rapport S/B  
de l'instrument SFA-PCI 10.

Comme on l'a déjà mentionné, la radiation d'excita-  
15 tion focalisée 80 sortant de la lampe modifiée 32 à cathode  
creuse et tombant sur la région 62 du courant 20 de plasma est  
absorbée par les atomes libres de l'élément particulier en cours  
d'étude, lesquels atomes se trouvent dans leur état d'énergie  
le plus bas, par exemple l'état fondamental ou état de base.  
20 Les atomes libres qui sont excités par la radiation et que  
comporte l'élément particulier dans le courant 20 de plasma sont  
portés, en raison de cette absorption, de leur état fondamental  
de niveau d'énergie jusqu'à un premier état excité de niveau  
d'énergie. Immédiatement après cette excitation par radiation à  
25 laquelle sont soumis les atomes libres par suite de l'absorp-  
tion, les atomes libres excités restituent leur énergie absor-  
bée en émettant un photon, lequel présente habituellement la  
même énergie que celle absorbée, ce phénomène étant connu sous  
la désignation de fluorescence atomique. Il se produit aussi  
30 simultanément une certaine émission par excitation thermique  
des atomes libres du courant 20 de plasma. Sur la figure 3,  
on a représenté, sortant de la région 62 du courant 20 de plas-  
ma, un angle solide de radiation 82 de fluorescence comprenant  
une certaine émission par excitation thermique. Cet angle soli-  
35 de de radiation 82 de fluorescence est ensuite focalisé par une  
lentille 84 de focalisation sur le filtre optique 36 d'inter-  
férence du tube PM 34. Le tube PM concerné détecte la radiation  
82 émise par les atomes libres excités par une radiation,

la radiation des atomes libres excités par la chaleur ainsi que la radiation provenant du rayonnement ambiant de la source d'atomisation. Pour réduire la densité du signal de ce rayonnement et son bruit concomitant, le filtre optique d'interférence 36 est adapté à la longueur d'onde caractéristique de la radiation d'excitation focalisée 80. Les contributions au bruit des autres régions de longueur d'onde du plasma sont donc exclues. La séparation spectrale des fractions constitutives restantes de la radiation 22 (des atomes libres excités par une radiation, c'est-à-dire la fluorescence atomique et les atomes libres excités par la chaleur, c'est-à-dire l'émission atomique) n'a pas lieu, car les deux fractions traversant le filtre optique d'interférence 36 ont la même longueur d'onde. Toutefois, ces deux fractions constitutives de la radiation 82 sont séparées en fait par le système de lecture 18 que l'on va décrire ci-après. Le tube PM 34 représenté sur la figure 3 est du type dont un des côtés est orienté dans une direction donnée. Toutefois, on peut utiliser dans l'instrument SFA-PCI 10 soit un tube PM du type dont un côté est orienté dans une direction donnée soit un tube PM du type dont une extrémité est dirigée dans une direction donnée.

On a représenté sur la figure 6 un schéma synoptique du système de lecture préféré 18 pour l'instrument SFA-PCI 10. Comme on l'a mentionné, le système de lecture 18 comprend un multiplexage à division dans le temps des illuminateurs d'excitation 24 afin que l'on obtienne une séparation temporelle des signaux 82 de radiation de fluorescence émis par chaque poste optique 16 et une modulation des illuminateurs d'excitation 24 pour permettre la séparation de la radiation de fluorescence de la radiation d'émission excitée thermiquement. La figure 7 montre les trains d'impulsions de courant 74, 76 et 78 pour les trois premiers canaux 72 du système de lecture 18 de l'instrument SFA-PCI. D'autre part, la figure 8 montre un mode de réalisation préféré du traitement du signal synchrone pour un seul canal 72 du système de lecture 18.

Les impulsions de courant rectangulaires 74 pour le premier canal 72 du système de lecture 18 est engendré par un générateur 86 d'impulsions de courant sous la commande

- du circuit de chronodéclenchement ou synchronisation 88. La hauteur ( $I_L$ ) des impulsions de courant rectangulaires 74 est déterminée par un réglage 90 de courant de crête et la durée des impulsions 74 ( $160 \mu$  secondes) ainsi que l'intervalle de temps (2 m secondes) entre les impulsions 74 sont déterminés par un des circuits 88 de chronodéclenchement d'impulsion. La durée ( $160 \mu$  seconde) des impulsions de courant 74 représente le temps durant lequel l'illuminateur d'excitation 24 est "actif" et l'intervalle de temps (2 m seconde) entre les impulsions 74 représente le temps durant lequel l'illuminateur d'excitation 24 est "au repos". Cette opération de multiplexage par impulsions des illuminateurs d'excitation 24 engendre une augmentation plus grande que linéaire de l'intensité de radiation des illuminateurs 24 et réduit à un minimum le bruit de la source d'atomisation 12 car seul le bruit présent pendant le temps "actif" des illuminateurs 24 est mesuré. En d'autres termes, des gains importants du rapport signal/bruit résultent du fonctionnement pulsé. De plus, les signaux de fluorescence des différentes espèces d'analyse sont séparés momentanément et la durée de vie utile des illuminateurs d'excitation 24 est maintenue. Comme on l'a déjà mentionné, l'opération de multiplexage par impulsions ne se produit que pendant une mesure d'échantillon. Entre les mesures d'échantillon, les illuminateurs d'excitation 24 sont au repos.
- Chaque canal 72 comporte son propre générateur d'impulsions de courant et son propre circuit de chronodéclenchement d'impulsions. De ce fait, le train d'impulsions de courant rectangulaires 76 pour le second canal 72 est engendré par un générateur 92 d'impulsions de courant comportant son propre réglage 94 de courant de crête. La durée ( $160 \mu$  secondes) des impulsions 76 et l'intervalle de temps (2 m secondes) entre les impulsions 76 sont déterminés par un autre des circuits 88 de chronodéclenchement d'impulsions.
- La puissance de fonctionnement pour les illuminateurs d'excitation 24 n'est assurée par une alimentation 96 de courant continu sous haute tension (500 V). L'énergie de fonctionnement pour les circuits 88 de chronodéclenchement d'impulsions est fournie, par contre, par une alimentation 98 de courant continu

sous basse tension ( $\pm 15V$ ). Les deux alimentations 96 et 98 en courant continu sous haute et basse tension prélèvent leur énergie respective d'une source d'énergie classique à courant alternatif (indiqué simplement par A.C. sur la figure 6) que  
5 celle-ci soit une source de courant alternatif à 120 V ou à 240 V et que sa fréquence soit de 50 Hz ou de 60 Hz. L'énergie d'actionnement pour les détecteurs 26 de fluorescence est fournie par une autre alimentation 100 de courant continu sous haute tension (1000 V).

10 Comme on l'a déjà mentionné, sur la figure 8, on a représenté le traitement du signal d'un canal 72 dans le système de lecture 18 de l'instrument FSA-PCI 10. Une impulsion de courant ( $I_L$ ) 74 d'onde carrée ayant une durée prédéterminée (de préférence environ 160  $\mu$  secondes) est appliquée  
15 à l'illuminateur d'excitation 24. L'application de l'impulsion ( $I_L$ ) 74 amène l'illuminateur d'excitation 24 à émettre sa radiation caractéristique sous forme d'une lumière de sortie 102. La lumière de sortie 102 n'apparaît pas instantanément avec l'impulsion appliquée 74 mais est quelque peu  
20 retardée. La lumière de sortie 102 n'est pas non plus une onde carrée. Toutefois, le signal de courant de sortie du détecteur 26 de fluorescence apparaissant à sa ligne de sortie 104 suit exactement la lumière de sortie 102 de l'illuminateur d'excitation 24 en ce qui concerne sa cadence, sa forme et sa  
25 durée. Ce signal de courant de sortie du détecteur 26 de fluorescence comprend à la fois une composante de courant alternatif représentative de la radiation 82 de fluorescence que laisse passer la filtre optique d'interférence 36 et une  
30 composante de courant continu représentative d'une émission thermique se produisant à la même longueur d'onde que l'émission d'arrière plan ou de fond PCI (plasma couplé inductivement). Ce signal de courant de sortie apparaissant sur la ligne de sortie 104 est couplé à un amplificateur 106 à large bande et transformé par ce dernier en une tension représentative amplifiée. La tension représentative amplifiée à la sortie  
35 108 de l'amplificateur à large bande est couplée à un filtre passe-haut 110. Le filtre passe-haut 110 élimine les composantes de bruit basse-fréquence en courant alternatif et en

courant continu qui sont présente dans le signal de fluorescen-  
 ce de courant alternatif de fréquence plus élevée. La sortie  
 112 du filtre passe-haut 110 est couplée à un circuit 114 de  
 traitement de signaux alimenté également par une alimentation  
 98 de courant continu sous  $\pm 15$  V. Le circuit 114 de traite-  
 5 ment de signaux est essentiellement un intégrateur à trois  
 modes comprenant une porte électronique. Les trois modes com-  
 prennent un mode intégré, un mode de maintien et un mode de  
 remise à zéro. Une impulsion 116 de porte électronique qui est  
 légèrement décalée par rapport à l'impulsion appliquée 74  
 10 de manière à maximiser le rapport S/B et qui est appliquée  
 au circuit 114 de traitement de signaux assure que l'intégra-  
 tion représentée par un signal 118 d'intégral analogique dans  
 le mode d'intégration n'a lieu que pendant la durée de l'impul-  
 15 sion 74. Pendant les intervalles de temps compris entre les  
 impulsions de courant ( $I_L$ ) 74 (de préférence environ 2 m se-  
 condes entre deux impulsions 74), l'intégrateur à trois modes  
 du circuit 114 de traitement de signaux fonctionne dans le  
 mode de maintien et continue une intégration cumulative, comme  
 en 118, pendant les impulsions 74.

20 Pendant la mesure d'une solution d'échantillons, au  
 moins 5 et pas plus de 500 impulsions de courant 74 sont  
 accumulées par chaque canal 72 de l'intégrateur à trois modes.  
 Une fois que toutes les mesures de radiation de fluorescence  
 de la solution d'échantillon 120 dans chacun des canaux choi-  
 25 sis 72 ont été intégrés dans le circuit 114 de traitement de si-  
 gnaux, la sortie 122 de celui-ci est <sup>une</sup> encore /fois maintenue dans le  
 mode de maintien jusqu'à ce que la sortie 122 soit échantil-  
 lonnée par un convertisseur A/N (analogique/numérique) 124.  
 Le convertisseur A/N 124 transforme le signal d'intégral  
 30 analogique cumulatif 118 sous une forme numérique convenant  
 pour un emmagasinage numérique et pour un autre traitement de  
 signal numérique par une unité de traitement centrale (C.P.U.)  
 126. A la suite de l'échantillonnage de signal par le conver-  
 tisseur A/N 124, l'intégrateur à trois modes du circuit 114  
 35 de traitement de signaux est commuté sur le mode de remise à  
 zéro, ce qui a pour effet de remettre à zéro l'intégrateur  
 en vue de la mesure suivante d'une autre solution d'échantil-

lons. Si le niveau du signal est important et si l'intégrateur atteint une tension élevée avant la fin d'un cycle individuel de mesure d'échantillon, le convertisseur A/N 124 échantillonne l'intégrateur, l'intégrateur est alors commuté sur le mode  
5 remise à zéro et effectue une remise à zéro (ces opérations se produisent pendant le temps de "repos" du canal 72), et l'intégrateur recommence à effectuer une accumulation. De cette manière, une large plage dynamique de signaux peut être obtenue.

L'énergie faisant fonctionner la C.P.U. 126 et le  
10 convertisseur A/N 124 est fournie par une alimentation 128 de courant continu sous  $\pm 5$  V. Le circuit 114 de traitement de signaux, le convertisseur A/N 124 et les circuits de chronodéclenchement ou de cadencement d'impulsions sont chacun sous la commande de la C.P.U. 126 et sont reliés les uns aux autres  
15 par l'intermédiaire d'une ligne omnibus 130. Les signaux sont appliqués à la C.P.U. 126 par l'intermédiaire du clavier 46 et le résultat des mesures de fluorescence sont affichés visuellement sur le dispositif d'affichage 48, ce clavier et ce dispositif d'affichage se trouvant sur le panneau avant 44 de  
20 l'instrument SFA-PCI 10. L'énergie faisant fonctionner le dispositif d'affichage 48 est fournie par une alimentation 132 d'affichage. La solution d'échantillon 120 contenue dans une coupelle 134 à échantillons est présentée par une buse 136 d'aspirateur qui est reliée au nébuliseur 54. On remarquera  
25 que l'instrument SFA-PCI peut fonctionner aussi bien avec un échantillonneur automatique (non représenté) conçu pour présenter des solutions d'échantillons provenant d'une multiplicité de réceptacles à échantillons disposés sur l'échantillonneur automatique, comme il est connu.

30 Du fait que la source d'atomisation 12, c'est-à-dire le PCI, de l'instrument SFA-PCI 10 est commandée par une énergie rf croissante qui est inférieure à celle normalement utilisée dans un instrument SEA-PCI, les températures atteintes par les espèces analysées sont aussi inférieures à celles dans  
35 le cas de l'instrument SEA-PCI et on a constaté que certains des éléments réfractaires présents dans la solution d'échantillons 120 ne sont pas dissociés efficacement en atomes. Par contre, certains de ces éléments réfractaires, comme par exem-

ple l'aluminium, le titane, le vanadium, le tungstène, le bore, etc., restent présents comme oxydes principaux de ces éléments dans le courant 20 de plasma. Par conséquent, les signaux 82 de fluorescence provenant de cette catégorie d'éléments sont  
5 faibles voire indétectables. Pour rendre l'instrument SFA-PCI apte aussi à mesurer ces métaux réfractaires avec une bonne sensibilité, on ajoute en très faibles quantités, par un orifice d'entrée séparé 138 dans le nébuliseur 54 (voir figure 1) un agent réducteur approprié, à savoir un agent contenant du  
10 carbone. Parmi les agents réducteurs appropriés, on trouve les gaz propane et méthane et l'acide ascorbique (cette dernière étant ajoutée en tant qu'aliquote à la solution liquide 120 d'échantillon). On pense que le mélange d'un tel agent réducteur avec la solution 120 d'échantillon dans le nébuliseur 54 se  
15 traduit par le changement d'équilibre chimique suivant dans le courant de plasma 20 :  $MO + C \longrightarrow M + CO_2$  où MO est l'oxyde métallique, C est le carbone et M est le métal libre. Le carbone ou le réactif ajouté réduit l'oxyde métallique pour donner le  
20 métal libre qui peut alors être excité et présenter une fluorescence atomique aux détecteurs 26 de l'instrument SFA-PCI 10. L'addition de l'agent réducteur peut aussi avoir lieu par l'intermédiaire de la solution d'échantillon 120 elle-même, la torche à plasma 58, la chambre de l'aspirateur du nébuliseur ou en d'autres endroits le long du système d'introduction de  
25 l'échantillon.

On a donc expliqué et décrit un instrument SFA-PCI  
10 conçu pour une analyse multiéléments d'échantillons inconnus, cet instrument 10 répondant aux objectifs et avantages mentionnés précédemment.

30 Il est bien entendu que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre purement illustratif et non limitatif et que des variantes ou des modifications peuvent y être apportées dans le cadre de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Spectromètre à fluorescence pour une analyse multiélément d'échantillons caractérisé par le fait qu'il comprend :

5 (a) une source pour atomiser un échantillon dispersé dirigé le long d'un axe central;

(b) une pluralité d'illuminateurs d'excitation montés autour de ladite source pour irradier ledit échantillon atomisé dans ladite source;

10 (c) une pluralité de détecteurs de fluorescence montés autour de ladite source pour détecter une émission fluorescente dudit échantillon atomisé irradié dans ladite source; et

15 (d) un système de lecture couplé à ladite pluralité de détecteurs.

2. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que lesdits illuminateurs et lesdits détecteurs sont disposés par paires, chacune desdites paires observant une région de ladite source commune à un illuminateur spécifique et à un détecteur spécifique.

3. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit système de lecture comprend un multiplexeur et un moyen pour une modulation intermittente desdits illuminateurs d'excitation.

25 4. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite source d'atomisation est un courant plasma.

30 5. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que ledit courant de plasma est commandé par un générateur de radio fréquence couplé de façon inductive.

6. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite source d'atomisation est une flamme.

35 7. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite source d'atomisation est un atomiseur électrothermique.

8. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 1, dans lequel ledit illuminateur d'excitation est une

lampe à cathode creuse modifiée, caractérisé par une structure qui permet d'obtenir un large angle de rayonnement à partir de sa cathode creuse.

5 9. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit détecteur de fluorescence comprend un filtre optique d'interférence adapté à la radiation caractéristique dudit illuminateur d'excitation.

10 10. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite pluralité d'illuminateurs d'excitation et ladite pluralité de détecteurs de fluorescence sont formés par une pluralité de modules.

11. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit axe central est vertical et que lesdits illuminateurs d'excitation ainsi que lesdits détecteurs de fluorescence sont montés suivant une disposition radiale autour dudit axe central.

12. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 5, caractérisé par le fait que l'énergie dudit générateur de radio fréquence est couplée audit courant de plasma suffisamment pour amener ladite solution d'échantillon dispersée à peupler l'état fondamental ou de base du niveau d'énergie dudit échantillon.

13. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 12, caractérisé par le fait que chacun desdits modules comprend un illuminateur d'excitation et un détecteur de fluorescence superposé et décalé disposé dans un plan radial, ledit illuminateur d'excitation et ledit détecteur de fluorescence étant focalisés dans la même région dudit courant de plasma.

30 14. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 13 caractérisé par le fait que ledit illuminateur d'excitation est une lampe à cathode creuse modifiée ayant une structure permettant d'obtenir un large angle de rayonnement à partir de sa cathode creuse.

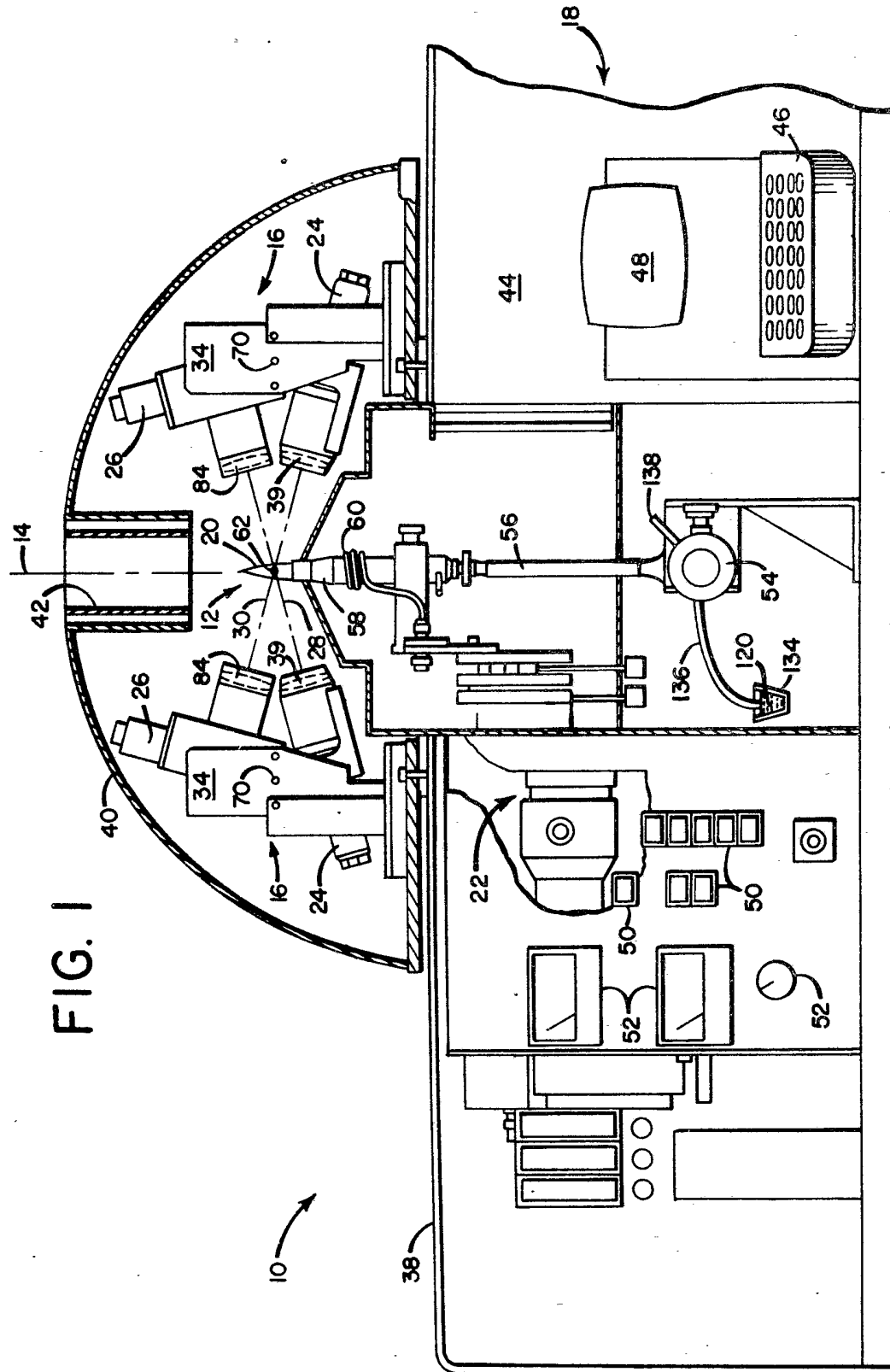
35 15. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le système d'introduction d'échantillon comprend un moyen pour introduire un agent réducteur dans ladite solution d'échantillon .

16. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que les paires différentes observent des régions différentes qui se trouvent à des endroits longitudinaux différents le long de l'axe central.

5

17. Spectromètre à fluorescence suivant la revendication 10, caractérisé par le fait que chacun desdits modules peut être remplacé et peut être ajusté angulairement par rapport audit axe central.

1/5



2/5

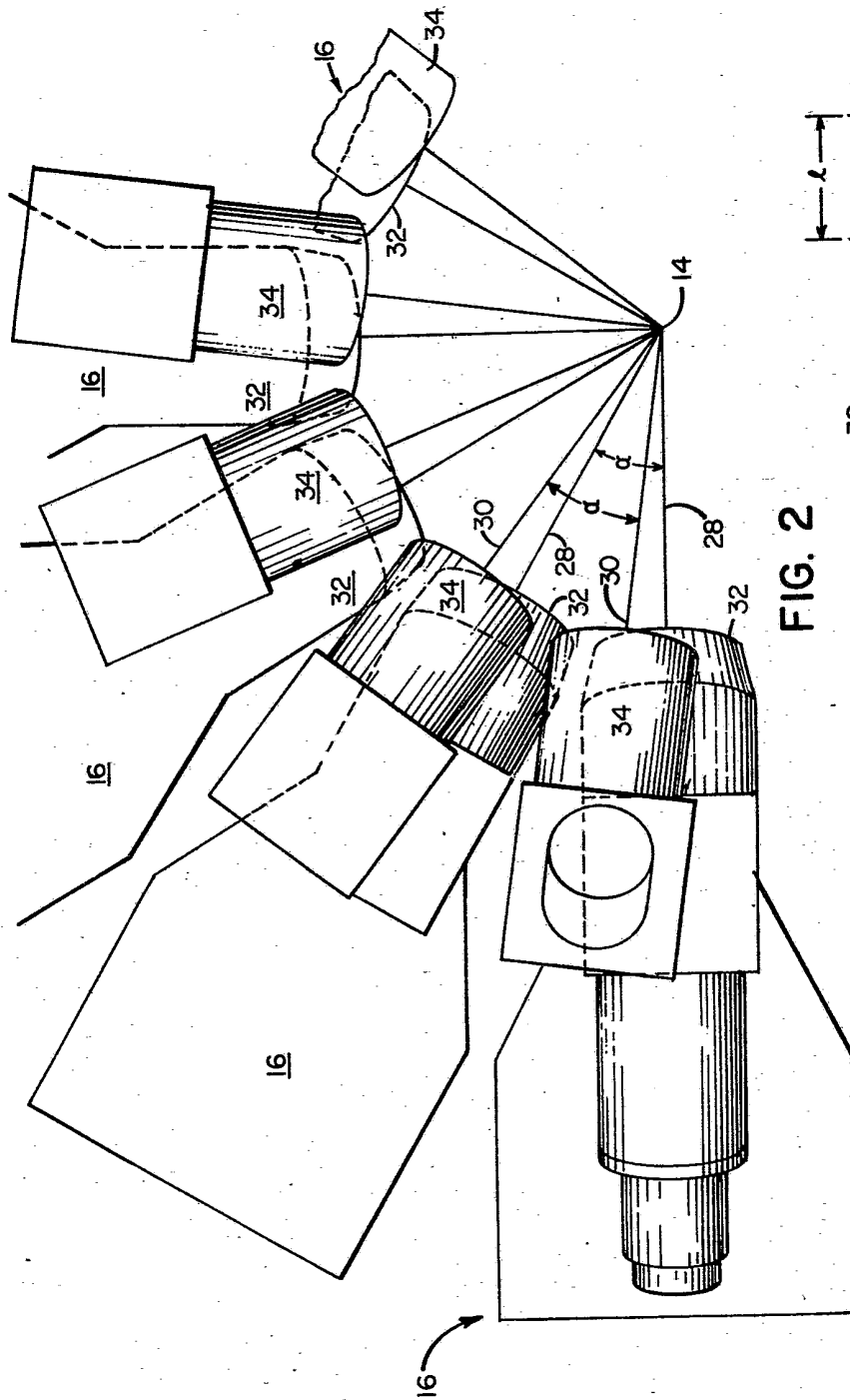


FIG. 2

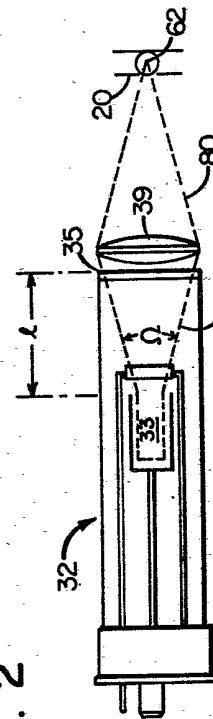


FIG. 5

3/5

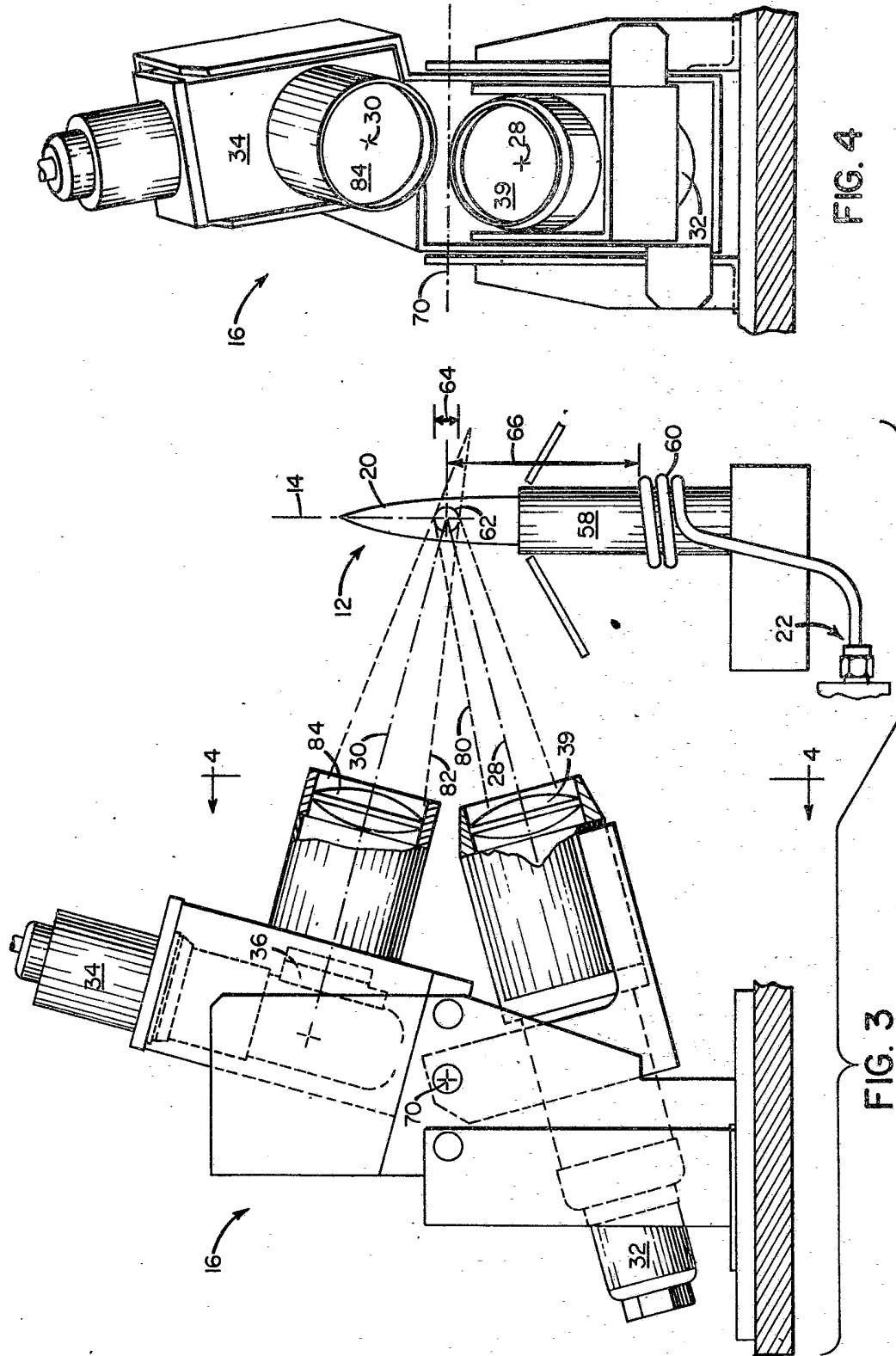


FIG. 4

FIG. 3

4/5

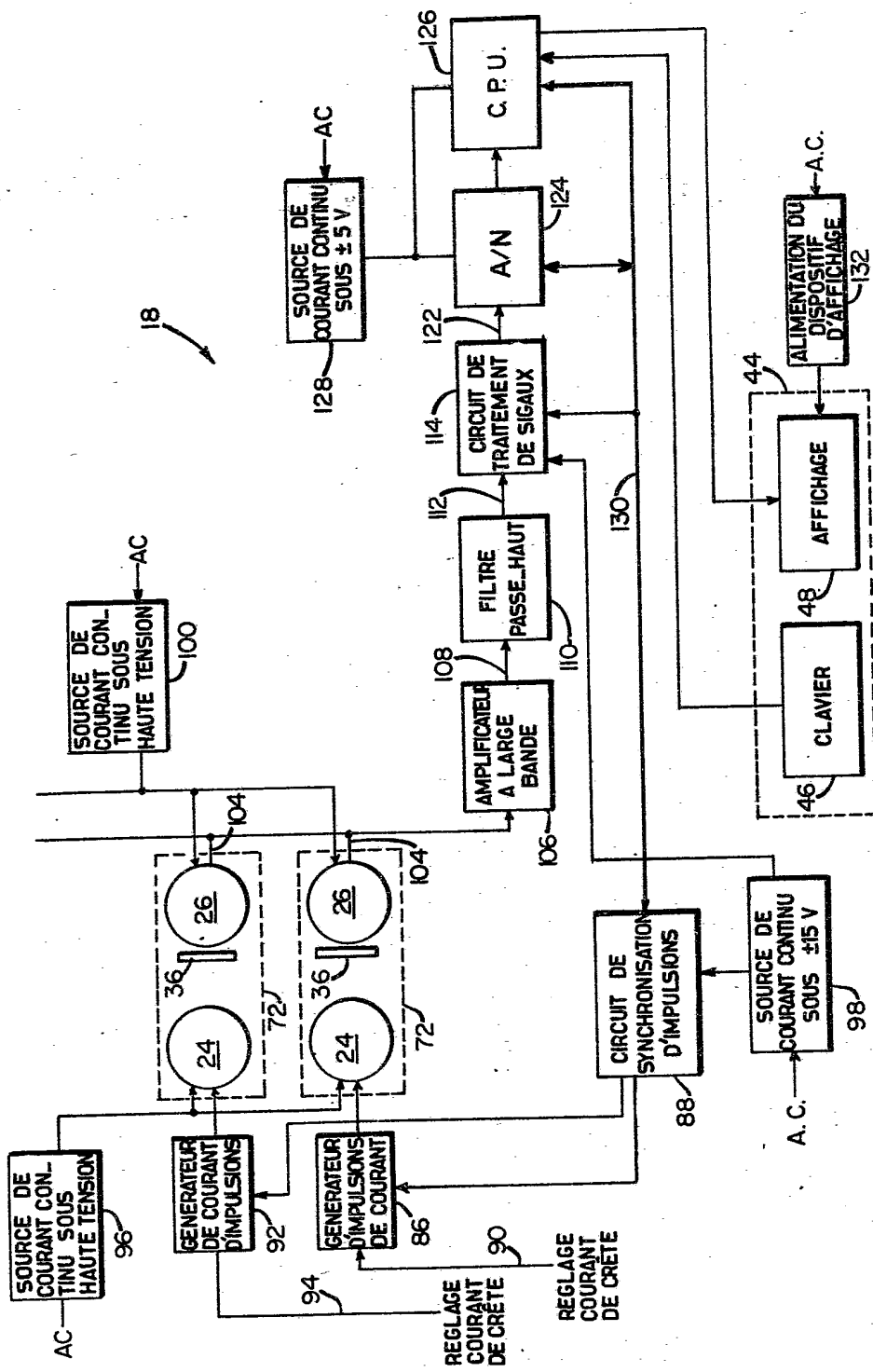


FIG. 6

5/5

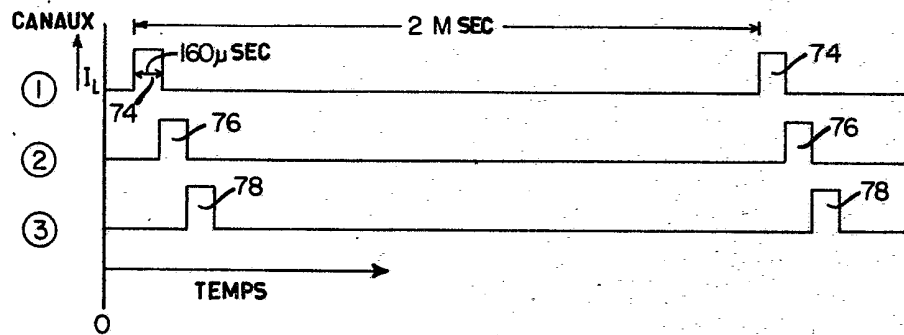


FIG. 7

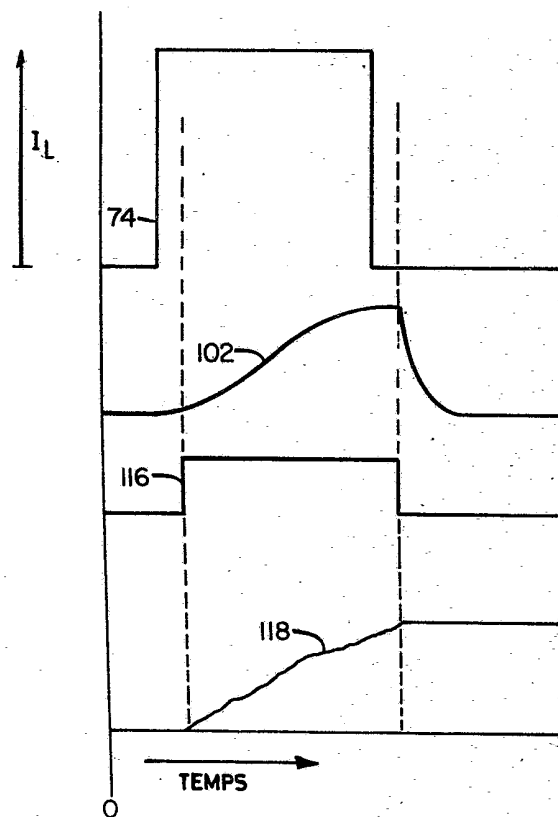


FIG. 8