

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

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

**3 036 492**

②1 N° d'enregistrement national : **15 54562**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **G 01 N 21/64** (2016.01), B 82 Y 15/00, 20/00

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 **Date de dépôt** : 21.05.15.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 25.11.16 Bulletin 16/47.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

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

**Demande(s) d'extension** :

⑦1 **Demandeur(s)** : IFP ENERGIES NOUVELLES — FR.

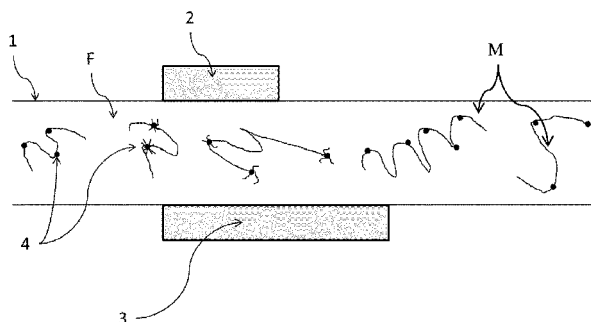
⑦2 **Inventeur(s)** : LECOLIER ERIC et GATEAU PATRICK.

⑦3 **Titulaire(s)** : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑦4 **Mandataire(s)** : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 **SYSTEME DE MESURE DE LA QUANTITE DE NANO-CRISTAUX SEMI-CONDUCTEURS PRESENTS DANS UN FLUIDE.**

⑤7 La présente invention concerne alors un système de mesure de la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents présents dans un fluide. Le système selon l'invention comporte un dispositif de circulation du fluide (1), une source lumineuse (2), et un détecteur (3) de la fluorescence des nano-cristaux semi-conducteurs (4).



**FR 3 036 492 - A1**



La présente invention concerne le domaine des systèmes de détection et de mesure de la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs présents dans un fluide, en particulier pour le domaine de traitement de l'eau, et de la surveillance des aquifères situés au-dessus d'un réservoir d'huiles et de gaz de roche-mères.

5

Dans les différents processus de traitement de l'eau, par exemple de traitement de l'eau produite lors d'opérations d'exploration ou d'exploitation de réservoirs d'hydrocarbures ou de traitement de l'eau devant être dépolluée, il est important de connaître la présence, la nature et la concentration des molécules présentes dans l'eau, ces molécules constituant  
10 une pollution pour l'eau. Grâce à ces informations, il est ainsi possible de sélectionner et d'adapter le processus de traitement de l'eau en fonction de son degré de pollution.

Pour caractériser la composition du liquide, il peut être envisagé d'utiliser des marqueurs des molécules à identifier et doser, ces marqueurs étant par exemple des nano-  
15 cristaux semi-conducteurs luminescents (fluorescents ou phosphorescents). Un nano-cristal semi-conducteur luminescent est également appelé boîte quantique ou point quantique, et est aussi connu sous son appellation anglophone de « quantum dot ». Un nano-cristal semi-conducteur luminescent est une nanostructure de semi-conducteurs. De par sa taille et ses caractéristiques, il se comporte comme un puits de potentiel qui confine les électrons (et les  
20 trous), dans les trois dimensions de l'espace, dans une région d'une taille de l'ordre de la longueur d'onde des électrons (longueur d'onde de De Broglie), soit quelques dizaines de nanomètres dans un semi-conducteur. Les nano-cristaux (ou nano-particules) semi-conducteurs sont des objets dont la taille est comprise typiquement entre 2 et 20 nm ; ces nano-particules comportent environ de 100 à 10000 atomes. Du fait de leurs petites tailles,  
25 les nano-cristaux semi-conducteurs présentent des propriétés optiques très spécifiques (photoluminescence par exemple) en raison du comportement atypique des électrons dû à leur confinement dans ces nano-cristaux semi-conducteurs. Ainsi, les boîtes quantiques sont connues et réputées pour être fluorescentes ou phosphorescentes lorsqu'elles ont été excitées par un rayonnement électromagnétique. Les nano-cristaux semi-conducteurs  
30 fluorescents présentent la particularité de fluorescer avec une gamme de longueur d'onde très étroite (la largeur à mi-hauteur du pic d'émission est typiquement de 30 nm). Les boîtes quantiques peuvent émettre dans l'ultra-violet, le visible, le proche infrarouge et l'infrarouge. De plus, leur spectre d'absorption est très large : on peut donc les exciter avec des rayonnements de longueurs d'onde différentes.

35 Toutefois, il n'existe actuellement aucun équipement permettant de détecter en ligne la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs luminescents présents dans un fluide, ni aucun équipement permettant de mesurer en ligne la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs

fluorescents présents dans un fluide. De plus, dans le domaine du traitement des eaux issues de la production pétrolière, il n'existe actuellement aucun équipement simple de mise en œuvre permettant de détecter la présence ou de mesurer en ligne la quantité d'additifs présents dans un fluide produit en surface. Le terme additif désigne des tensio-actifs, des monomères, des polymères, des copolymères, des minéraux (argiles, barytine,...), des particules d'oxydes (oxydes de titane, oxydes de fer,...). En effet, les techniques d'analyse existantes ne permettent pas de distinguer les molécules d'hydrocarbures présentes dans les eaux de production des additifs (molécules organiques, polymères, tensio-actifs) également présents dans ces eaux. Les techniques d'analyses traditionnelles sont basées sur la mesure du carbone organique total (COT) ou la spectrométrie UV. La mesure du carbone organique total indique la teneur en composés organiques dans le fluide analysé. Mais l'analyse du COT ne permet pas de différencier les molécules d'additifs des molécules d'hydrocarbures car elles comportent toutes l'élément carbone. La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible est basée sur l'absorption par l'échantillon d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'ultraviolet ou du visible. Cette technique basée sur les interactions matière-rayonnement met en jeu les transitions électroniques dans les atomes composant les molécules. La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible est une méthode d'analyse permettant de doser quantitativement des composés en solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente,  $I$ , l'intensité mesurée du rayonnement après avoir traversé la distance  $\ell$  dans l'échantillon à analyser,  $\varepsilon_{\lambda}$  est le coefficient d'absorption molaire (qui dépend de chaque molécule et de la longueur d'onde), et  $C$  est la concentration molaire du fluide.

Il est bien connu, par exemple, que des molécules comportant un noyau benzénique peuvent être dosées par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible. En effet, un noyau benzénique excité par un rayonnement électromagnétique absorbe à trois longueurs d'onde différentes (271, 263 et 254 nm). Ainsi, grâce à la loi de Beer-Lambert, il est possible de doser de telles molécules soit à partir d'une courbe d'étalonnage soit grâce à la connaissance du coefficient d'extinction molaire. On pourrait donc penser à greffer des cycles benzéniques sur les additifs à doser. Or, dans les pétroles bruts produits, il existe des hydrocarbures aromatiques qui sont des composés dont la structure moléculaire comprend au moins un cycle benzénique. La conséquence est que ces hydrocarbures aromatiques seront également détectés par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible et interféreront donc avec le signal des additifs recherchés. Cette méthode d'analyse n'est donc pas discriminante, et ne permet pas de détecter et doser les additifs d'intérêt.

La présente invention concerne alors un système de détection et/ou de mesure de la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs luminescents présents dans un fluide. Le système selon l'invention comporte un dispositif de circulation du fluide, une source lumineuse, et un détecteur de la fluorescence et/ou de phosphorescence des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents. Ainsi la présente invention permet une détection et/ou une mesure continue et en ligne de la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs luminescents présents dans un fluide. Le système de mesure selon invention permet également d'identifier la présence d'additifs dans un fluide et d'en mesurer leurs quantités, quand ces additifs sont marqués par des nano-cristaux semi-conducteurs. En outre, le système de mesure selon l'invention permet la surveillance d'un aquifère lors de l'exploitation d'huiles et/ou de gaz de roche-mères.

### **Le système selon l'invention**

L'invention concerne un système de détection et/ou de mesure de la quantité d'au moins un nano-cristal semi-conducteur luminescent présent dans un fluide. Ledit système de détection et/ou de mesure comporte un dispositif de circulation dudit fluide, une source lumineuse orientée vers ledit dispositif de circulation dudit fluide, et un détecteur apte à détecter et mesurer la luminescence dudit nano-cristal semi-conducteur, ledit détecteur étant orienté vers une zone dudit dispositif de circulation du fluide soumise à un rayonnement lumineux de ladite source lumineuse.

Selon l'invention, ledit fluide est une solution complexe, ou un liquide aqueux.

Selon un mode de réalisation de l'invention, ledit nano-cristal semi-conducteur marque une molécule potentiellement présente dans ledit fluide.

Selon une variante de réalisation, ledit dispositif de circulation dudit fluide est un canal de déviation d'une conduite dans laquelle circule ledit fluide.

Conformément à une variante de réalisation, ledit dispositif de circulation dudit fluide est une puce microfluidique.

Avantageusement, ledit système de mesure comporte au moins une vanne de chaque côté dudit dispositif de circulation.

Selon une caractéristique de l'invention, ladite source lumineuse émet un rayonnement monochromatique.

Alternativement, ladite source lumineuse émet un rayonnement polychromatique.

De manière avantageuse, ladite source lumineuse émet un rayonnement polarisé.

Conformément à un mode de réalisation de l'invention, ledit détecteur est placé sensiblement à  $90^\circ$  ou à  $180^\circ$  par rapport au faisceau incident émis par la source lumineuse autour dudit dispositif de circulation du fluide.

Selon une conception de l'invention, ledit détecteur est placé en aval de la source, par rapport au sens de circulation du fluide, à une distance longitudinale de la source lumineuse.

De préférence, ledit détecteur comporte un photomultiplicateur et des moyens de mesure du spectre d'émission de fluorescence et/ou de phosphorescence.

5 Conformément à une variante de réalisation, ledit détecteur comporte un dispositif de mesure de l'intensité de la lumière diffusée.

10 En outre, l'invention concerne une installation de traitement d'un liquide aqueux comportant des moyens de traitement dudit liquide, des moyens de distribution sélective dudit liquide comprenant au moins deux sorties, une conduite de transport reliant lesdits moyens de traitement et lesdits moyens de distribution sélective, et un système de détection et/ou de mesure selon l'une des caractéristiques précédentes. Lesdits moyens de distribution sélective sont commandés pour distribuer le liquide vers une desdites sorties en fonction de la mesure dudit système de mesure.

15 Selon une variante de réalisation, ledit système de détection et/ou mesure est disposé dans un canal de déviation de ladite conduite de transport.

Alternativement, ledit système de détection et/ou mesure est disposé dans ladite conduite de transport.

20 De plus, l'invention concerne une utilisation d'un système de détection et/ou de mesure selon l'une des caractéristiques précédentes pour déterminer la quantité d'additif présent dans l'eau produite par un procédé d'exploration ou d'exploitation d'une formation souterraine, ledit additif étant marqué par ledit nano-cristal semi-conducteur.

25 L'invention concerne également une utilisation d'un système de détection et/ou mesure selon l'une des caractéristiques précédentes pour déterminer la pollution de l'eau pour une station d'épuration et/ou de dépollution de l'eau d'une installation industrielle.

30 Par ailleurs, l'invention concerne une utilisation d'un système de détection et/ou mesure selon l'une des caractéristiques précédentes, pour surveiller un aquifère lors d'un procédé d'exploitation d'huiles et /ou de gaz de roche-mères.

35 En outre, l'invention concerne un procédé de détection et/ou de mesure de la quantité d'au moins un nano-cristal semi-conducteur luminescent présent dans un fluide. Pour ce procédé, on réalise les étapes suivantes :

- a) on fait circuler le fluide dans un dispositif de circulation ;
- b) on irradie par un rayonnement lumineux ledit dispositif de circulation ; et

- c) on détecte et/ou on mesure la luminescence dudit nano-cristal semi-conducteur, au sein d'une zone dudit dispositif de circulation du fluide, ladite zone étant soumise audit rayonnement lumineux.

## 5 Présentation succincte des figures

D'autres caractéristiques et avantages du procédé selon l'invention, apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'exemples non limitatifs de réalisations, en se référant aux figures annexées et décrites ci-après.

La figure 1 illustre un système de mesure selon l'invention.

- 10 La figure 2 illustre une installation de traitement d'un liquide aqueux selon un mode de réalisation de l'invention.

La figure 3 représente un système de mesure selon un mode de réalisation l'invention, pour lequel le système de mesure est une puce microfluidique.

- 15 La figure 4 est une vue tridimensionnelle d'un système de mesure selon un mode de réalisation de l'invention, pour lequel le système de mesure est une puce microfluidique.

La figure 5 illustre un système de mesure selon un mode de réalisation, le système de mesure étant destiné à être installé directement dans la conduite où circule le fluide à analyser.

- 20 La figure 6 illustre un système de mesure selon le mode de réalisation de la figure 5 installé dans une conduite.

La figure 7 illustre un système de mesure selon l'invention utilisé en tant que capteur pour la surveillance et le contrôle de la qualité des aquifères.

## Description détaillée de l'invention

- 25 Le système selon l'invention permet de détecter la présence de nano-cristal semi-conducteur luminescent (fluorescent, phosphorescent) présent dans un fluide et/ou déterminer la quantité de nano-cristal semi-conducteur luminescent (fluorescent, phosphorescent) présent dans un fluide.

- 30 Le système selon l'invention permet également de détecter la présence et/ou déterminer la quantité d'un additif présent dans un fluide complexe (solutions aqueuses de solutés organiques, dispersions de nano-particules, émulsions huile dans eau, émulsions eau dans huile, micro-émulsions, pétroles,...), cet additif ayant été marqué intentionnellement par au moins un nano-cristal semi-conducteur fluorescent. Dans le cas  
35 d'une mesure quantitative, le marquage de l'additif par au moins un nano-cristal semi-conducteur fluorescent est réalisé de telle façon que l'on connaisse le nombre de nano-

particules semi-conducteur fluorescentes par entité d'additif (par exemple, dans le cas des polymères, on connaît le nombre de nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents par chaîne de polymère). Le fluide est de préférence un liquide aqueux. Dans la suite de la description, le système de mesure est décrit principalement pour une utilisation avec de l'eau (liquide aqueux). Toutefois, le système de mesure selon l'invention est adapté à tout type de fluide complexe tel que des pétroles bruts, des huiles minérales, des huiles végétales, des émulsions eau dans huile, des émulsions huile dans eau, des micro-émulsions, des dispersions aqueuses de nano-particules (comme des suspensions d'argiles, de silicates de calcium,...), des dispersions organiques de nano-particules, des effluents industriels,...

10 Le système de mesure selon l'invention comporte :

- un dispositif de circulation du fluide, c'est-à-dire un dispositif dans lequel le fluide s'écoule. Ainsi, la mesure peut être effectuée sur un liquide en mouvement, ce qui permet une mesure continue et en ligne. Le dispositif de circulation du fluide peut avoir sensiblement la forme d'un canal (à section circulaire ou non), ou d'un micro-canal (à section circulaire, à section parallélépipédique, ou à section de forme spécifique adaptée à l'application visée). Le fluide qui circule dans le dispositif de circulation (canalisation, tuyau, canal, micro-canal,...) peut être sous forte pression (par exemple, plusieurs centaines de bars). Le fluide peut s'écouler dans le système de mesure sous l'effet du débit du fluide régnant dans les conduites principales dans lesquelles s'écoule le fluide à analyser, ou sous l'effet du débit naturel régnant dans les aquifères, nappes phréatiques. Pour la plupart des applications, un avantage du système de mesure est qu'il ne nécessite pas de pompe pour faire circuler le fluide dans ce système de mesure, étant entendu que celui-ci est déjà en mouvement.
- une source lumineuse, la source lumineuse est orientée vers le dispositif de circulation du fluide. Par exemple, la source lumineuse peut être un laser, une photodiode, une lampe... La source lumineuse peut être une source monochromatique ou polychromatique. De plus, la source lumineuse peut émettre un rayonnement polarisé ou non polarisé, cette polarisation peut être un avantage supplémentaire pour détecter et identifier plus facilement les nano-cristaux semi-conducteurs luminescents et *in fine* être en mesure d'identifier différentes natures d'additifs.
- un détecteur apte à détecter le rayonnement émis par la fluorescence et/ou la phosphorescence du nano-cristal semi-conducteur. Le détecteur est orienté vers une zone du dispositif de circulation du fluide soumise à un rayonnement lumineux de la source lumineuse utilisée. Pour optimiser la détection du rayonnement émis par le nano-cristal semi-conducteur luminescent, le détecteur peut être placé à

sensiblement 90° ou 180° de la source lumineuse par rapport au moyen de circulation du fluide. Dans le cas où le détecteur permet de mesurer la phosphorescence, le système de mesure peut permettre de mettre en évidence la présence de nano-particules phosphorescentes dans le fluide, ou d'additifs marqués par des nano-particules phosphorescentes. Dans le cas où le détecteur permet la mesure de l'intensité de fluorescence, qui est sensiblement proportionnelle à la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents, le système de mesure peut permettre, de déterminer la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents. Dans le cas où ces nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents sont greffés sur des additifs, le système de mesure permet *in fine* de déterminer la concentration en additifs à identifier et à doser. Dans le cas où l'on souhaite simplement détecter la présence de nano-cristaux semi-conducteurs luminescents ou d'additifs marqués par des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents, le détecteur peut être un appareil optique (microscope optique, loupe binoculaire, caméra, caméra rapide ou ultra-rapide, caméra miniature, caméra CCD, appareil photographique) permettant d'observer les points lumineux caractéristiques de la présence des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents. La résolution et la sensibilité de l'appareil optique sont adaptées à l'application et au système de mesure afin d'être en mesure d'observer les points lumineux.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le rayonnement émis par la source lumineuse et le détecteur sont adaptés à la longueur d'onde du rayonnement fluorescent émis par les nano-cristaux semi-conducteurs luminescents à détecter. La ou les longueur(s) de la source lumineuse peut/peuvent être quelconques car les nano-cristaux semi-conducteurs luminescents peuvent être excités sur une large gamme du spectre électromagnétique. Suivant l'application, on peut sélectionner avantageusement une ou des longueurs d'onde qui permettent une mesure optimale de l'intensité de luminescence émise par les nano-cristaux semi-conducteurs. Ces longueurs d'onde peuvent être dans l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge, en fonction des caractéristiques (tailles, formes, compositions chimiques, propriétés de surface...) des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents utilisés. L'avantage des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents réside dans le fait que leurs spectres d'émission ne peuvent pas être confondus avec ceux émis par d'autres molécules présentes dans les fluides à analyser (molécules d'hydrocarbures par exemple). Il n'y a donc pas d'interférences possibles de la part d'autres composés contenus dans le fluide complexe analysé. Dans un mode de l'invention particulier, des polariseurs peuvent être utilisés ; ces polariseurs peuvent être installés entre la source lumineuse et la zone du dispositif de circulation illuminée, entre la zone du dispositif de circulation illuminée



(correspondant à la portion du fluide analysé) et le moyen de détection. Ces polariseurs permettent de polariser la lumière émise dans une gamme de longueur d'onde optimisant la fluorescence des nano-cristaux semi-conducteurs, ce qui facilite leur détection.

5           Avantageusement (et pour tous les modes de réalisation de l'invention), lorsque l'analyse est réalisée quand que le fluide s'écoule, le détecteur peut être installé de manière à ce qu'il ne soit pas en vis-à-vis de la source de lumière, mais il peut être décalé longitudinalement (dans le sens de circulation du fluide), car les nano-cristaux semi-conducteurs émettent de la lumière pendant plusieurs millisecondes voire plusieurs  
10 secondes après leur excitation : dans cette configuration, le rayonnement incident ne gêne pas la mesure de l'intensité de fluorescence ou de phosphorescence. Quoiqu'il en soit, l'un des avantages de l'utilisation de nano-cristaux semi-conducteurs luminescents réside dans la séparation importante entre les longueurs d'onde d'excitation et d'émission, ce qui est très profitable pour la détection car le risque d'interférence peut être évité en choisissant  
15 astucieusement la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde d'émission en sélectionnant, pour cette dernière, les bonnes propriétés des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents (nature des éléments atomiques, taille des nano-cristaux, impuretés dopantes du semi-conducteur par exemple). A titre d'exemple, la source lumineuse et le système de mesure de l'intensité de fluorescence ou de phosphorescence  
20 peuvent être au plus séparés d'une distance  $d$  (dans le sens d'écoulement du fluide) telle que  $d$  soit égale à la vitesse d'écoulement du fluide,  $v$ , multipliée par la durée maximale de fluorescence ou de phosphorescence,  $t$ , des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents, en supposant que les nano-cristaux semi-conducteur luminescents et/ou les additifs marqués par des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents se déplacent à la même  
25 vitesse que le fluide.

Conformément à un mode de réalisation de l'invention, pour avoir le dosage des nano-cristaux semi-conducteurs le plus précis, on cherche à améliorer le rapport signal sur bruit. Le bruit peut être du bruit électronique (qui est indépendant de l'intensité lumineuse) ; dans  
30 ce cas, ce bruit électronique peut être corrigé grâce à des dispositifs électroniques de traitement des signaux connus de l'homme de l'art. Le bruit peut être dû à un signal optique parasite comme la diffusion de la lumière ; or, ce bruit est proportionnel à l'intensité lumineuse. Quand le système de mesure est utilisé pour doser des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents dans un fluide complexe diffusant, le système de mesure peut  
35 comporter en plus un dispositif permettant de mesurer l'intensité de la lumière diffusée : cette mesure permet d'améliorer significativement le rapport signal de luminescence sur bruit. Le dispositif permettant de mesurer l'intensité diffusée peut mettre en œuvre des diodes lasers

émettant à des longueurs d'onde différentes (dont au moins l'une se situe en dehors du spectre d'absorption des nano-cristaux semi-conducteurs), couplées à des fibres optiques et à un photomultiplicateur (ou à tout autre dispositif compteur de photons). Le faisceau lumineux dont la longueur d'onde se situe en dehors du spectre d'absorption des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents sert de référence pour mesurer l'intensité de lumière diffusée.

De manière avantageuse, le dispositif de circulation du liquide peut avoir une forme d'un canal, qui peut être sensiblement tubulaire. Le canal peut être réalisé dans une matière complètement transparente, de manière à permettre le passage du rayonnement lumineux de la source lumineuse vers le détecteur. Alternativement, le canal peut être transparent uniquement au niveau de l'emplacement de la source lumineuse et du détecteur. Lorsque le détecteur est implanté sur une installation fonctionnant sous pression ou dans des conditions de fortes pressions (par exemple, un aquifère dont la pression peut être de plusieurs centaines de bars), la source lumineuse et le détecteur peuvent être installés soit au niveau d'un hublot, soit à l'aide d'un connecteur étanche et résistant à la pression, soit à l'aide d'une bride étanche et résistante à la pression, soit à l'aide de tout autre moyen ou ensemble de moyens (bague, férule, rondelle, joint torique,...) de connexion étanche sous pression connu de l'homme de l'art.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le dispositif de circulation du fluide se présente sous la forme d'une dérivation (par exemple un canal de « by-pass ») d'une conduite dans laquelle circule le fluide à analyser. On appelle by-pass un circuit d'évitement d'une portion de la conduite. Le canal de by-pass correspond sensiblement à un montage en parallèle du système de mesure par rapport à la conduite. Ainsi, la mesure en ligne est facilitée et la circulation du fluide n'est pas perturbée par la mesure. Afin de réaliser la mesure ponctuellement, par exemple à intervalles réguliers, le dispositif de circulation du fluide peut comporter au moins une vanne pour empêcher le fluide circulant dans la conduite principale de passer à travers le système de mesure.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le canal de by-pass peut être rempli par le fluide à analyser de manière à pouvoir réaliser l'analyse sans écoulement. Dans ce cas, une autre vanne est installée à la sortie du by-pass. Pour isoler le fluide à analyser dans le by-pass, les vannes installées à l'entrée et à la sortie du by-pass sont fermées. La présence de ces vannes permet d'isoler le fluide à analyser dans le système de mesure. Ces vannes peuvent être actionnées de manière manuelle ou peuvent fonctionner de manière automatique (comme par exemple une électrovanne).

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le système de mesure peut être implanté directement à l'intérieur de la conduite principale où circule le fluide à analyser (il n'est pas nécessaire d'installer le système de mesure dans une dérivation de la conduite principale). Conformément à un exemple de réalisation, le système de mesure peut se présenter sous la forme d'un tube creux, ce tube étant maintenu et centré dans la conduite principale par des tiges ou des barres reposant sur les parois internes de la conduite principale. A chaque extrémité de la chambre de mesure, des obturateurs peuvent être prévus de manière à remplir la chambre et à réaliser la mesure sur un fluide qui ne s'écoule pas.

Selon une variante de réalisation de l'invention (pouvant être combinée avec l'une quelconque des variantes de réalisation décrites ci-dessus), le dispositif de circulation du fluide est une puce microfluidique. La puce microfluidique peut fonctionner sous pression. La fabrication de puces microfluidiques fonctionnant avec des fluides sous pression est décrite dans la littérature scientifique (Lorber et al., Some recent advances in the design and the use of miniaturized droplet-based continuous process: Applications in chemistry and high-pressure microflows, Lab on a Chip, 2011, 11, 779 ; Pinho et al., A microfluidic approach for investigating multicomponent system thermodynamics at high pressures and temperatures, Lab on a Chip, 2014, 14, 3843). Une puce microfluidique est un ensemble de micro-canaux gravés ou moulés dans un matériau (verre, silicium ou polymère tel que le PDMS, pour PolyDiMethylSiloxane). Les micro-canaux constituant la puce microfluidique sont connectés entre eux de manière à réaliser une fonction voulue (mélanges, pompage, tri, contrôle de l'environnement bio-chimique, mesures, analyses chimiques). Ce réseau de micro-canaux enfermés dans la puce microfluidique est relié à l'extérieur par au moins une entrée et au moins une sortie percées à travers la puce, comme des interfaces entre le monde macroscopique et microscopique. Ce sont par ces trous que les liquides (ou les gaz) sont injectés et évacués de la puce microfluidique (au travers de tubes, adaptateurs à seringue ou même de simples trous dans la puce) avec des systèmes actifs extérieurs (contrôleur de pression, pousse-seringue ou pompes péristaltiques) ou des moyens passifs (par exemple des pressions hydrostatiques).

Pour cette variante, la source lumineuse et le détecteur sont adaptés aux micro-canaux, et sont également de taille réduite, ce qui permet de réduire l'encombrement du système de mesure. Par exemple, la source lumineuse peut être une diode laser ou tout autre dispositif qui permet d'éclairer les micro-canaux sur toute leur largeur. La source lumineuse est directement fixée sur la puce microfluidique. Dans le cas où la largeur du micro-canal où circule le fluide est supérieure au diamètre de zone éclairée par la source

lumineuse, on intègre au système de mesure les éléments optiques nécessaires pour élargir le faisceau incident de manière à éclairer l'entièreté du micro-canal. Le signal de fluorescence et/ou de phosphorescence peut être détecté grâce à un photodétecteur (comme, par exemple, une photodiode) qui est fixé directement sur la puce microfluidique en aval de la source lumineuse par rapport au sens d'écoulement du fluide dans les canaux.

Des moyens d'amplifications électroniques adéquats peuvent être utilisés pour analyser le signal de luminescence. Le signal de luminescence émis peut être focalisé sur une zone où se trouve un spectrophotomètre de taille réduite, ou, dans une autre option, le signal émis peut être focalisé sur une zone où se trouve une fibre optique qui est reliée à un spectrophotomètre ou tout autre appareil permettant de mesurer un flux de photons. Dans le cas où l'on souhaite simplement détecter la présence de nano-cristaux semi-conducteurs luminescents ou d'additifs marqués par des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents et non doser ces composés, le détecteur peut être un appareil optique (microscope optique, loupe binoculaire, caméra, caméra rapide ou ultra-rapide, caméra miniature, caméra CCD, appareil photographique) permettant d'observer les points lumineux caractéristiques de la présence des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents. La résolution et la sensibilité de l'appareil optique sont adaptées à l'application et aux dimensions de la puce microfluidique afin d'être en mesure d'observer les points lumineux.

Selon une caractéristique de l'invention (pouvant être combinée avec les différents modes de réalisation), le détecteur comporte au moins un photomultiplicateur et des moyens de mesure du spectre d'émission de fluorescence et/ou de phosphorescence. Le photomultiplicateur permet la collecte, et optionnellement l'amplification du signal d'émission du rayonnement fluorescent et/ou phosphorescent. Les moyens de mesure du spectre d'émission de fluorescence sont précis et discriminants étant donné les propriétés optiques très spécifiques des nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents. Grâce à ce détecteur, la concentration en nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents est directement proportionnelle à l'intensité de fluorescence mesurée. Ainsi, il est possible de déterminer directement et rapidement la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs présents dans le fluide, ou la concentration en additifs dans le fluide.

Selon une conception du système de mesure, lorsque la source lumineuse est une source polychromatique, le détecteur est placé à sensiblement  $90^\circ$  par rapport aux rayons incidents de la source lumineuse. Ainsi, la détection est plus précise. Toutefois, étant donné que les longueurs d'onde d'excitation et d'émission de luminescence peuvent être très séparées en fonction des propriétés des nano-particules de semi-conducteurs, le système de

mesure peut fonctionner quel que soit l'angle existant entre les rayons incidents et le détecteur, notamment lorsqu'on cherche à mesurer un signal de phosphorescence.

Le système de mesure selon l'invention peut être implanté sur des installations en surface (notamment pour contrôler les opérations de traitement des eaux de production de l'industrie pétrolière, et surveiller ainsi la qualité de l'eau traitée) ou être installé dans des formations souterraines (par exemple dans des aquifères, des aquitards, ou des nappes phréatiques) pour détecter une pollution induite par des additifs utilisés dans des opérations de géo-ingénierie comme le forage, la fracturation hydraulique, pour lesquels au moins un des additifs des fluides utilisés a été marqué avec au moins un nano-cristal semi-conducteur. Pour ces opérations une pluralité de systèmes de mesure peuvent être installés. Ces systèmes de mesure peuvent être installés de manière permanente ou semi-permanente dans des puits spécialement forés pour enterrer ces détecteurs de pollution dans les formations souterraines à surveiller. Ces systèmes de mesure peuvent soit permettre de détecter la présence de nano-particules luminescentes dans une couche géologique où ils ne sont pas censés se trouver (de manière à mettre en évidence une fuite), soit permettre de mesurer la concentration de nano-particules fluorescentes dans une eau de formation ou de mesurer la concentration d'additifs marqués avec au moins un nano-cristal semi-conducteur fluorescent. Un système de mesure de la concentration des nano-particules fluorescentes ou des additifs marqués par des nano-particules fluorescentes, permet de suivre au cours du temps l'évolution de la fuite (augmentation, décroissance), et évaluer ainsi de la pertinence des solutions de remédiation mise en œuvre pour stopper la fuite.

On rappelle qu'un nano-cristal semi-conducteur est également appelé boîte quantique ou point quantique, et est aussi connu sous son appellation anglophone de « quantum dot ». Un nano-cristal semi-conducteur est une nanostructure de semi-conducteurs. De par sa taille et ses caractéristiques, il se comporte comme un puits de potentiel qui confine les électrons (et les trous), dans les trois dimensions de l'espace, dans une région d'une taille de l'ordre de la longueur d'onde des électrons (longueur d'onde de De Broglie), soit quelques dizaines de nanomètres dans un semi-conducteur. Les nano-cristaux (ou nano-particules) semi-conducteurs sont des objets dont la taille est comprise typiquement entre 2 et 20 nm ; ces nano-particules comportent environ de 100 à 10000 atomes. Du fait de leurs petites tailles, les nano-cristaux semi-conducteurs présentent des propriétés optiques très spécifiques en raison du comportement atypique des électrons dû à leur confinement dans ces nano-cristaux semi-conducteurs. Ainsi, les boîtes quantiques sont connues et réputées pour être luminescentes. Certains nano-cristaux semi-conducteurs peuvent fluorescer avec une gamme de longueur d'onde très étroite (la largeur à mi-hauteur du pic d'émission est

typiquement de 30 nm) et d'autres nano-cristaux semi-conducteurs sont phosphorescents. Les boîtes quantiques peuvent émettre dans l'ultra-violet, le visible, le proche infrarouge, et l'infrarouge. De plus, leur spectre d'absorption est très large : on peut donc les exciter avec des rayonnements de longueurs d'onde différentes. Les nano-cristaux quantiques présentent l'avantage d'être très brillants lorsqu'ils fluorescent : on peut donc les utiliser en faible quantité contrairement aux fluorophores organiques, qui ont une plus faible intensité de fluorescence.

Ainsi, les caractéristiques de luminescence des nano-cristaux semi-conducteurs permettent leur utilisation en tant que traceur dans un fluide, car ils peuvent être aisément détectables.

L'intérêt des boîtes quantiques réside également dans le fait qu'il est possible de contrôler leurs propriétés optiques en modifiant leurs tailles, leurs formes, leurs compositions chimiques (notamment en leur incorporant des éléments atomiques spécifiques que l'on nomme généralement dopants), leurs propriétés de surface. Par exemple, des boîtes quantiques non sphériques, *i.e.* qui sont par exemple soit sous forme cylindriques soit sous forme plaquettaires, présentent l'avantage, par rapport aux boîtes quantiques sphériques, d'émettre une lumière polarisée : cette propriété peut être un avantage supplémentaire pour la détection et l'identification au moyen du système de mesure selon l'invention (lorsque celui-ci intègre des polariseurs par exemple).

Au moyen du détecteur du système de mesure selon l'invention, il est possible de mesurer la longueur d'onde émise par le rayonnement fluorescent des nano-cristaux semi-conducteurs. Ainsi, il est donc possible de différencier les nano-cristaux semi-conducteurs présents dans le fluide, ce qui rend possible de mesurer simultanément la quantité de différents types de nano-cristaux semi-conducteurs présents dans le fluide. De même, grâce à cette propriété, il est possible de mesurer la quantité de différents additifs présents dans le fluide à analyser, en connaissant par ailleurs les nano-cristaux semi-conducteurs qui ont été utilisés pour marquer spécifiquement les additifs à analyser et doser. Ainsi, il est possible de mesurer des concentrations d'additifs différentes, ou de mesurer des additifs injectés à des endroits différents, ou à des temps différents.

Il existe différents types de nano-cristaux semi-conducteurs luminescent, notamment ceux décrits dans la liste non limitative ci-dessous :

1. On distingue les nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents (qui émettent un signal lumineux lorsqu'ils sont éclairés par un rayonnement électromagnétique) :

- Les nano-cristaux semi-conducteurs peuvent exister sous forme de nano-cristaux semi-conducteurs fluorescentes purs et constitués d'un seul élément

atomique appartenant à la colonne IV du tableau périodique (comme le silicium ou le germanium).

- 5
  - Les nano-cristaux semi-conducteurs de type II-VI (en raison de leur structure électronique) sont intéressants du point de vue de leurs propriétés optiques et notamment de la fluorescence. Parmi ces semi-conducteurs (qui associent un ou des anions à un ou des cations), on trouve :
    - le sulfure de zinc (ZnS), l'oxyde de zinc (ZnO) qui émettent dans l'ultra-violet, de même que le sulfure de cadmium (CdS).
    - 10
      - le séléniure de zinc (ZnSe), le sulfure de cadmium (CdS), le séléniure de cadmium (CdSe), le tellure de cadmium (CdTe), le sulfure de plomb (PbS) qui émettent sur un spectre allant de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge en passant par le visible.
      - le tellure de plomb (PbTe), le séléniure de plomb (PbSe) pour l'infrarouge.
  - 15
    - Les nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents peuvent aussi se présenter sous la forme d'un cœur semi-conducteur enrobé dans une coquille elle-même semi-conductrice. Cette coque permet de protéger le cœur (par exemple de l'oxydation, et/ou de la lixiviation engendrée par les fluides dans lesquels les nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents sont amenés à circuler ou à
    - 20
      - résider) et d'améliorer les rendements quantiques (*i.e.* la qualité de la fluorescence). Parmi ces nano-cristaux semi-conducteurs monococques, on trouve principalement :
        - un cœur en séléniure de cadmium (CdSe) enrobé dans une coquille de zinc (Zn) et de soufre (S) : CdSe/ZnS
        - 25
          - autres exemples possibles : CdSe/ZnSe, CdSe/CdS, InP/ZnS,...
    - Les nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents existent également sous la forme d'un cœur enrobé de plusieurs coques : on parle de boîtes quantiques multicoques. Ces boîtes quantiques ont les avantages d'avoir une fragilité moindre de la coque (et donc une meilleure protection du cœur) et d'avoir les
    - 30
      - rendements quantiques les plus élevés (de l'ordre de 80 à 90%). Des exemples de telles boîtes quantiques sont par exemple :
        - CdSe/CdS/Zns
        - CdSe/ZnSe/Zns
    - Les nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents peuvent également être
    - 35
      - composés de trois éléments atomiques appartenant aux colonnes I, III et VI du tableau périodique. Des exemples de tels nano-cristaux semi-conducteurs peuvent être :

- $\text{CuInSe}_2$
- $\text{CuInS}_2$
- $\text{CdSeTe}$
- $\text{CdHgTe}$
- 5 ○  $\text{ZnS/Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  où x désigne un nombre compris entre zéro et un.

2. On distingue les particules de matériaux semi-conducteurs phosphorescents (qui émettent un signal lumineux après avoir été éclairés par un rayonnement électromagnétique). On peut ces composés en deux catégories :

- 10 • Les nano-cristaux semi-conducteurs phosphorescents parmi lesquels :
  - Le sulfure de zinc dopé avec du manganèse ( $\text{ZnS:Mn}$ )
  - Le sulfure de zinc dopé avec de l'euporium ( $\text{ZnS:Eu}$ )
  - Le sulfure de calcium dopé avec de l'euporium ( $\text{CaS:Eu}$ )
  - Le sulfure de strontium dopé avec de l'euporium ( $\text{SrS:Eu}$ )
  - 15 ○ Le sulfure de strontium dopé avec de l'euporium et du dysprosium ( $\text{SrS:Eu,Dy}$ )
  - Le sulfure de strontium dopé avec de l'euporium et du cuivre ( $\text{SrS:Eu,Cu}$ )
- Les particules micrométriques et sub-micrométriques de semi-conducteurs phosphorescentes (ces particules pouvant être obtenues, par exemple, par broyage de matériaux phosphorescents) parmi lesquelles :
  - 20 ○  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ ,
  - $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd,B}$
  - 25 ○  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu,Mg,Ti}$
  - $\text{SrSiO}_4:\text{Eu}$
  - $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}:\text{Eu}$
  - $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}:\text{Eu}$
  - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$
  - 30 ○  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$
  - $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$

Selon un mode de réalisation de l'invention, les nano-cristaux semi-conducteurs phosphorescents peuvent être utilisés pour leur détection. De plus, les nano-cristaux luminescents peuvent être utilisés pour leur détection et leur mesure quantitative.



Au moyen du système de mesure selon l'invention, il est possible de détecter des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents directement mélangés au fluide ou des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents qui marquent (par greffage, par adsorption, par liaison chimique,...) un composé (molécule, monomère, polymère, copolymère, tensio-actif, oxyde métallique, particule minérale,...) pouvant se retrouver dans le fluide. Il peut s'agir par exemple d'un nano-cristal semi-conducteur luminescent marquant un polymère, un copolymère, un tensioactif, ou des molécules de natures chimiques diverses. Ce marquage peut être réalisé soit par greffage (chimique) sur les molécules (par exemple dans le cas des polymères, des copolymères, des tensio-actifs -monocaténaires, bicaténaires-, des polymères ou tensio-actifs ou toute molécule organique elle-même greffée sur une argile ou tout autre minéral), soit par incorporation directement dans la structure des molécules (par exemple dans le cas d'additifs inorganiques comme la silice, les agents de soutènement (en anglais « proppants »), la barytine, ou d'autres oxydes comme l'oxyde de titane,...) soit par enrobage des molécules et des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents (par exemple, enrobage de charges solides et des nano-cristaux semi-conducteurs par une couche de silice).

La figure 1 illustre un système de mesure selon un mode de réalisation de l'invention. Un fluide F s'écoule dans un dispositif de circulation 1. Le dispositif de circulation 1 représenté est un canal tubulaire. Le fluide comporte des molécules M sur lesquelles sont greffés des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents 4. Les dimensions des molécules M et des nano-cristaux semi-conducteurs 4 ont été augmentées pour la compréhension de la figure 1. De plus, leurs formes ne sont pas représentatives. Les molécules M peuvent être notamment des polymères de différents types et de différentes natures, d'où leurs formes différentes. De même, les nano-cristaux semi-conducteurs luminescent 4 peuvent être de différents types, d'où leurs représentations distinctes. Le système de mesure illustré comporte une source de lumière 2, qui émet un rayonnement lumineux en direction du fluide F. A la même hauteur que la source de lumière 2, le système de mesure comporte un détecteur 3, placé à environ 90° par rapport au rayonnement incident émis par la source de lumière, et qui reçoit un rayonnement lumineux des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents 4 présents dans le fluide F.

Selon une variante de réalisation non représentée, le détecteur peut être placé à 180° par rapport à l'incidence du rayon incident.

Les figures 3 et 4 représentent deux variantes de réalisation du système de mesure selon l'invention lorsque le système de mesure est une puce microfluidique. Ces deux variantes peuvent être combinées.

La figure 3 est une vue de dessus un système de mesure SM ayant la forme d'une puce microfluidique comprenant un micro-canal 1 pour la circulation du liquide, une source lumineuse 2 placée à proximité de l'entrée 8 du micro-canal, et un système de détection 3 placé à proximité de la sortie 10 ou 11 du micro-canal. La forme du micro-canal 1 est illustrative, d'autres formes sont envisageables, notamment pour limiter les pertes de charge.

Selon le mode de réalisation de la figure 3, et de manière non limitative, la puce microfluidique peut comprendre en outre un système d'aiguillage 9 et au moins deux sorties 10 et 11. Le système d'aiguillage permet le tri du flux de fluide en fonction de la mesure par le détecteur 3. Par exemple, la sortie 10 peut concerner le fluide sans nano-cristaux semi-conducteurs (ou sans additifs), et la sortie 11 peut concerner le fluide contenant des nano-cristaux semi-conducteurs (ou avec additifs). Le système d'aiguillage 9 peut permettre ainsi de réaliser des analyses complémentaires du fluide.

La figure 4 est une vue tridimensionnelle d'un tel système de mesure. La source lumineuse 2 peut être une diode laser, ou peut être formée par une fibre optique 12 reliée à une diode laser 2. En outre, la source lumineuse peut comprendre un dispositif d'illumination 13 du micro-canal 1, qui permet d'élargir le faisceau lumineux en provenance de la fibre optique. Le détecteur 3 peut être un photodétecteur, ou une photodiode associée à un amplificateur de courant. En outre, le détecteur 3 peut être relié à un système de traitement et d'analyse des signaux 15 au moyen d'un système de transfert du signal 14, qui peut être notamment formé par des fils électriques.

Conformément à un mode de réalisation de l'invention, le système de mesure peut être implanté directement dans la conduite principale où circule le fluide à analyser. Conformément à un exemple de réalisation, le système de mesure peut se présenter sous la forme d'un tube creux, ce tube étant maintenu et centré dans la conduite principale par des tiges, ou barres reposant sur les parois internes de la conduite principale.

Les figures 5 et 6 représentent, de manière non limitative, un exemple de réalisation de ce mode de réalisation. La figure 5 est une vue du système de mesure SM seul, et la figure 6 représente le système de mesure SM placé dans une conduite 18. Selon le mode de réalisation illustré, le système de mesure SM a une forme sensiblement tubulaire 1. Le système de mesure SM comporte, à proximité d'une de ses extrémités (en amont dans le sens de circulation du fluide), une source de lumière. A proximité de l'autre extrémité (en aval dans le sens de circulation du fluide), au moins un détecteur 3.

Au moins une tige d'arrimage 16 située en amont du système de mesure traverse la paroi du tube pour maintenir en place la source lumineuse 2. Cette tige d'arrimage peut être creuse de manière à pouvoir faire fonctionner la source lumineuse 2. Par exemple, dans le cas où la source lumineuse est une lampe fonctionnant à l'électricité, les fils passent à

l'intérieur de la tige d'arrimage 16 creuse. Par exemple, dans le cas où la source lumineuse 2 est une diode laser ou un ensemble de diode laser permettant d'illuminer tout l'intérieur de la conduite principale 18, la tige d'arrimage 16 creuse permet le passage de fils électriques ou de fibres optiques.

5            Au moins une tige d'arrimage 16 située en aval du système de mesure est creuse de manière à installer les moyens permettant de transporter les signaux en provenance des détecteurs de la fluorescence et/ou de phosphorescence 3. Il existe au moins un détecteur de fluorescence et/ou de phosphorescence 3. Pour un tube 1 de petit diamètre de sortie, un seul détecteur de fluorescence et/ou de phosphorescence 3 est suffisant pour détecter les  
10 signaux émis par les nano-cristaux semi-conducteurs. Suivant le diamètre de sortie du tube 1 du système de mesure, on peut installer plusieurs détecteurs 3 de fluorescence et/ou de phosphorescence. Dans le cas où quatre détecteurs de fluorescence et/ou de phosphorescence 3 sont installés à la sortie du tube, l'angle entre ces quatre détecteurs peut être de 90°.

15            Le système d'arrimage du système de mesure 1 dans la conduite principale 18 est réalisé au moyen de tiges 16, 17 (les tiges 16 servent à la fois de tiges d'arrimage et de tiges pour transporter des signaux), ce qui permet de pouvoir retirer facilement le système de mesure 1. Le nombre minimal de tiges d'arrimage 16, 17 est de deux. Dans une version préférée de l'invention, le nombre de tiges d'arrimage 16, 17 est compris entre six et huit.  
20 Dans le cas, où le nombre de tiges d'arrimage 16, 17 est égal à six, trois tiges 16, 17 peuvent être positionnées du côté de l'entrée du fluide (côté amont du système de mesure par rapport au sens de circulation du fluide), et trois autres tiges d'arrimage peuvent être positionnées du côté aval du système de mesure. L'angle entre les trois tiges 16, 17 situées d'un même côté du système de mesure peut être fixé à 120° ; cette disposition assure une  
25 bonne stabilité du système de mesure dans la canalisation. Dans le cas, où le nombre de tiges d'arrimage 16, 17 est égal à huit, quatre tiges sont positionnées du côté de l'entrée du fluide (côté amont du système de mesure par rapport au sens de circulation du fluide), et quatre autres tiges d'arrimage sont positionnées du côté aval du système de mesure. L'angle entre les quatre tiges 16, 17 situées d'un même côté du système de mesure est fixé à 90° ;  
30 cette disposition assure une bonne stabilité du système de mesure dans la canalisation.

            Dans une version où l'on cherche à mesurer la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs, les source et détecteur de fluorescence peuvent être positionnés au même niveau (par exemple en sortie de tube) ; le détecteur de fluorescence peut être placé à 90° par rapport à la source. Le tube peut comporter deux obturateurs (un à l'entrée, l'autre à la  
35 sortie) de manière à pouvoir isoler le fluide dans le tube et pouvoir réaliser les mesures sur un fluide au repos.

La présente invention concerne en outre une installation de traitement d'un liquide aqueux. L'installation de traitement selon l'invention comprend :

- des moyens de traitement du liquide, par exemple des moyens pour purifier en partie l'eau des impuretés et/ou de produits polluants,
- 5 - des moyens de distribution sélective du liquide comprenant plusieurs sorties vers plusieurs circuits, ces moyens permettent d'orienter, de manière commandée, le flux d'eau dans un des circuits. Les moyens de distribution sélective peuvent être formés par un ensemble de vannes commandées,
- une conduite reliant les moyens de traitement du liquide et les moyens de  
10 distribution sélective du liquide, l'eau circule dans la conduite depuis les moyens de traitement vers les moyens de distribution sélective,
- un système de mesure de la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs présents dans l'eau, selon l'une quelconque des variantes décrites précédemment. Le système de mesure peut être disposé en by-pass de la conduite, c'est-à-dire que le  
15 système de mesure est en parallèle d'au moins une portion de la conduite. Une partie de l'eau circule dans le système de mesure. Alternativement, le système de mesure est directement installé dans la conduite (conformément au mode de réalisation des figure 5 et 6) ; ce type d'implantation permet d'analyser le fluide circulant dans la conduite et pas seulement un échantillon de celui-ci.

20

Selon l'invention, les moyens de distribution sélective sont commandés pour distribuer l'eau vers un des circuits en fonction de la mesure réalisée par le système de mesure. Ainsi, si le système de mesure détecte une certaine quantité de nano-cristaux semi-conducteurs dans l'eau (correspondant à une certaine quantité d'additif marqué par ces nano-cristaux  
25 semi-conducteurs), l'eau est orientée dans un premier circuit, et si le système de mesure détecte peu ou pas de nano-cristaux semi-conducteurs dans l'eau, l'eau est orientée dans un deuxième ou n-ième circuit. Selon une variante de réalisation de l'invention, les moyens de distribution sélective comportent plus de deux sorties, le système de mesure est apte à détecter plusieurs types de nano-cristaux semi-conducteurs (et donc, éventuellement,  
30 plusieurs additifs), et l'eau est orientée dans un des circuits en fonction du type d'additifs détectés grâce aux nano-cristaux semi-conducteurs présents.

Les différents circuits sélectionnables peuvent comprendre au moins :

- un circuit de stockage d'eau, prévu pour stocker l'eau, par exemple quand la  
35 mesure indique que l'eau contient des nano-cristaux semi-conducteurs et donc que la qualité de l'eau n'est pas correcte, l'eau est stockée afin d'être traitée ultérieurement,

- un circuit de ré-injection d'eau dans un procédé utilisant l'eau, par exemple quand la mesure indique que l'eau ne contient pas ou peu de nano-cristaux semi-conducteurs et donc plus d'additifs, c'est-à-dire que l'eau est quasiment dépolluée ; alors l'eau est soit réutilisée dans le procédé ou soit rejetée dans l'environnement.

5

La figure 2 illustre un exemple de réalisation d'une installation de traitement d'eau selon l'invention. L'installation comprend des moyens de traitement de l'eau 5, une conduite 6, et des moyens de distribution sélective 7 de l'eau. La conduite 6 relie les moyens de traitement 5 aux moyens de distribution collective 6, l'eau circulant depuis les moyens de traitement 5 jusqu'aux moyens de distribution sélective 7. Les moyens de distribution sélective 7 représentés possèdent deux sorties, pour orienter l'eau dans deux circuits distincts, en fonction de sa commande. L'installation comporte en outre un système de mesure SM tel que décrit précédemment (avec dispositifs de circulation, source lumineuse et détecteur). Dans cet exemple, le système de mesure SM est placé en by-pass (en parallèle) de la conduite 6. Le système de mesure SM détecte la quantité d'additifs recherchés grâce à la fluorescence émise par les nano-cristaux semi-conducteurs dans le fluide, et, en fonction de cette mesure, les moyens de distribution sélective sont commandés, pour orienter l'eau vers une des sorties, pour permettre son utilisation appropriée.

20

### Applications

Le système de mesure selon l'invention peut être utilisé dans tous les domaines dans lesquels la quantité d'additifs polluants présents dans un fluide, en particulier de l'eau, doit être mesurée, ces additifs étant identifiables grâce aux nano-cristaux semi-conducteurs greffés dessus. Il n'est pas nécessaire de marquer tous les additifs avec des nano-cristaux semi-conducteurs : il suffit d'utiliser une certaine quantité d'additifs greffés, ces additifs étant utilisés comme marqueurs de la qualité du traitement de l'eau. Dans le cas d'un traitement d'une eau impliquant des polymères, on peut ainsi utiliser une quantité de 10% (plus généralement P%) de polymères greffés de nano-cristaux semi-conducteurs fluorescents. Si après le traitement, le système de mesure tel que décrit dans l'invention mesure une concentration en polymères égale à  $C_f$ , la concentration finale réelle,  $C_{fr}$ , en polymère sera égale à  $C_f$  divisée par 10% (plus généralement P%), étant donné que les polymères greffés et non greffés se comportent de la même façon en solution.

Selon une application envisagée, le système de mesure peut être utilisé pour mesurer la teneur en additif dans l'eau produite par un procédé d'exploitation ou d'exploration d'une formation souterraine. Pour cette application, un fluide d'injection comprenant un additif est injecté dans une formation souterraine (par exemple pour un procédé de récupération

35

assistée des hydrocarbures, un procédé d'exploitation d'huile et/ou de gaz de roches-mères...). Cet additif peut prendre la forme de molécules organiques, telles que des polymères, des copolymères et/ou des tensioactifs... Il peut également prendre la forme de molécules inorganiques telles que des minéraux argileux, ou des oxydes (comme de la barytine, de la silice,...). L'additif est marqué par au moins un nano-cristal semi-conducteur fluorescent. L'eau produite par le procédé d'exploitation ou d'exploration circule dans le système de mesure selon l'invention. Ainsi, la détermination de la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs présents dans l'eau permet la détermination en ligne et en continu de la quantité d'additifs présents dans l'eau, ce qui permet de sélectionner le ou les traitements de l'eau adapté. En utilisant plusieurs nano-cristaux semi-conducteurs pour marquer les additifs, il est possible de détecter la présence de plusieurs additifs dans l'eau. Dans le cas où le traitement de l'eau met en œuvre différentes étapes séquentielles, un système de mesure peut être avantageusement placé à la fin de chaque étape de purification de manière à contrôler la qualité de l'eau tout au long du processus global du traitement. Ainsi, dès que l'eau présente un niveau de pureté recherché, le traitement de l'eau peut alors être arrêté, ce qui rend le procédé moins coûteux.

Selon une autre application envisagée, le système de mesure peut être utilisé pour détecter la présence et/ou mesurer la quantité de polluants dans l'eau, pour une station d'épuration et/ou de dépollution de l'eau. Ainsi la détermination de la quantité de nano-cristaux semi-conducteurs luminescents présents dans l'eau permet la détermination en ligne et en continu de la quantité de polluants dans l'eau, de manière à adapter le traitement de l'eau. En utilisant plusieurs nano-cristaux semi-conducteurs luminescents pour marquer les polluants, il est possible de détecter la présence de plusieurs polluants.

Selon une autre application envisagée, le système de mesure selon l'invention peut être enterré dans une formation souterraine (comme, par exemple, un aquifère, une nappe phréatique, ...) de manière à être en mesure de surveiller la qualité de l'eau, notamment dans le cas de l'exploitation des huiles et gaz de roches-mères (voir figure 7). En effet, pour l'exploitation de ces hydrocarbures non conventionnels, il est nécessaire d'avoir recours à de la fracturation hydraulique à l'aide de fluides de fracturation F qui contiennent des produits potentiellement toxiques et nocifs pour la biosphère. Dans le cas où une ou des fracture(s) générée(s) par la fracturation hydraulique interceptent des aquifères sus-jacents à la roche-mère, il est possible qu'une partie des fluides F utilisés pour l'exploitation des pétroles et gaz de roches-mères remontent le long de cette ou ces fractures et viennent polluer les aquifères, ou nappes phréatiques. La présence d'un ou plusieurs systèmes de mesure SM enterrés dans les aquifères ou nappes phréatiques concernés

permet alors de détecter la pollution de ces aquifères 21 ou nappes phréatiques. Pour cela, il suffit que les opérateurs incorporent quelques ppm (partie par millions) de nano-cristaux semi-conducteurs luminescents 4' dans leurs fluides (fluides de fracturation par exemple) ou incorporent des additifs marqués 4 avec au moins un nano-cristal semi-conducteur.

5 L'utilisation de différents nano-cristaux semi-conducteurs luminescents 4, 4' présente l'avantage de pouvoir, par exemple, identifier quel est le puits responsable de la fuite, ou, par exemple, d'identifier la compagnie exploitante responsable de la fuite. Le principe du système de mesure SM reste le même que celui décrit précédemment : le fluide circule à l'intérieur d'un canal ou d'une chambre grâce à l'écoulement naturel de l'aquifère 21. Lors de son passage dans la chambre, le fluide est illuminé par une source lumineuse. A la hauteur de la source lumineuse, on place un système de détection (de préférence à 90° par rapport au faisceau incident) et de mesure du signal de fluorescence et/ou de phosphorescence. Dans une version préférée de l'invention, les nano-cristaux semi-conducteurs sont excités à l'aide d'une fibre optique reliée à une diode laser qui est située en surface. L'interrogation du système de mesure peut être ponctuelle ou de manière continue (par exemple pendant toute la durée des opérations de fracturation qui sont des étapes critiques). De manière avantageuse, l'interrogation du système de mesure peut être pilotée informatiquement à l'aide d'un système d'acquisition et d'interprétation des mesures 23. Le système d'acquisition et d'interprétation 23 peut être installé à la surface. De plus pour éviter une remontée du fluide en surface, un bloc obturateur 22 peut être placé au-dessus des systèmes de mesure SM, de manière à fermer le puits par lequel ils ont été installés.

En outre, l'invention concerne un procédé de détection et/ou de mesure de la quantité d'au moins un nano-cristal semi-conducteur luminescent (fluorescent ou phosphorescent) présent dans un fluide. Pour ce procédé, on réalise les étapes suivantes :

- a) on fait circuler le fluide dans un dispositif de circulation ;
- b) on irradie par un rayonnement lumineux ledit dispositif de circulation, notamment par une source lumineuse ; et
- c) on détecte et/ou on mesure la luminescence dudit nano-cristal semi-conducteur, au sein d'une zone dudit dispositif de circulation du fluide, ladite zone étant soumise audit rayonnement lumineux.

Le nano-cristal semi-conducteur luminescents peut être l'un quelconque des nano-cristaux semi-conducteurs luminescents décrits précédemment.

De plus, le procédé de détection et/ou de mesure peut être compatible avec toutes les variantes de réalisation du système de détection et de mesure décrits précédemment et peut notamment comprendre les étapes suivantes seules ou en combinaison :

- on marque des molécules présentes dans le fluide par un nano-cristal semi-conducteur luminescent,

- on fait circuler le fluide dans le dispositif de circulation en tant que déviation d'une conduite,

5 - pendant la détection et/ou la mesure, on empêche la circulation du fluide dans le dispositif,

- après la détection et/ou la mesure, on aiguille le fluide vers une pluralité de circuits en fonction de la détection et/ou de la mesure.



**Revendications**

- 5 1) Système de détection et/ou de mesure de la quantité d'au moins un nano-cristal semi-conducteur luminescent (4) présent dans un fluide (F), caractérisé en ce que ledit système de détection et/ou mesure comporte un dispositif de circulation (1) dudit fluide, une source lumineuse (2) orientée vers ledit dispositif de circulation (1) dudit fluide, et un détecteur (3) apte à détecter et mesurer la luminescence dudit nano-cristal semi-conducteur (4), ledit détecteur (3) étant orienté vers une zone dudit dispositif de circulation (1) du fluide soumise à un rayonnement lumineux de ladite source lumineuse (2).
- 10 2) Système selon la revendication 1, dans lequel ledit fluide (F) est une solution complexe, ou un liquide aqueux.
- 15 3) Système selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit nano-cristal semi-conducteur (4) marque une molécule potentiellement présente dans ledit fluide (F).
- 20 4) Système selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit dispositif de circulation (1) dudit fluide est un canal de déviation d'une conduite dans laquelle circule ledit fluide (F).
- 25 5) Système selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit dispositif de circulation (1) dudit fluide est une puce microfluidique.
- 6) Système selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit système de mesure comporte au moins une vanne de chaque côté dudit dispositif de circulation.
- 7) Système selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite source lumineuse (2) émet un rayonnement monochromatique.
- 30 8) Système selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel ladite source lumineuse (2) émet un rayonnement polychromatique.
- 35 9) Système selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite source lumineuse (2) émet un rayonnement polarisé.

- 10) Système selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit détecteur (3) est placé sensiblement à 90° ou à 180° par rapport au faisceau incident émis par la source lumineuse (2) autour dudit dispositif de circulation du fluide (1).
- 5 11) Système selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit détecteur (3) est placé en aval de la source, par rapport au sens de circulation du fluide, à une distance longitudinale de la source lumineuse (2).
- 12) Système selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit détecteur (3)  
10 comporte un photomultiplicateur et des moyens de mesure du spectre d'émission de fluorescence et/ou de phosphorescence.
- 13) Système selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit détecteur (3) comporte un dispositif de mesure de l'intensité de la lumière diffusée.
- 15 14) Installation de traitement d'un liquide aqueux comportant des moyens de traitement dudit liquide (5), des moyens de distribution sélective (7) dudit liquide comprenant au moins deux sorties, une conduite de transport (6) reliant lesdits moyens de traitement (5) et lesdits moyens de distribution sélective (7), et un système de détection et/ou mesure (SM) selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que lesdits moyens de distribution sélective (7) sont commandés pour distribuer le liquide vers une desdites sorties en fonction de la mesure dudit système de mesure (SM).
- 20 15) Installation selon la revendication 14, dans laquelle ledit système de détection et/ou mesure (SM) est disposé dans un canal de déviation de ladite conduite de transport (6).
- 25 16) Installation selon la revendication 14, dans laquelle ledit système de détection et/ou de mesure (SM) est disposé dans ladite conduite de transport (6).
- 30 17) Utilisation d'un système de détection et/ou mesure selon l'une des revendications 1 à 13 pour déterminer la quantité d'additif présent dans l'eau produite par un procédé d'exploration ou d'exploitation d'une formation souterraine, ledit additif étant marqué par ledit nano-cristal semi-conducteur.
- 35 18) Utilisation d'un système de détection et/ou mesure selon l'une des revendications 1 à 13 pour déterminer la pollution de l'eau pour une station d'épuration et/ou de dépollution de l'eau d'une installation industrielle.

19) Utilisation d'un système de détection et/ou mesure selon l'une des revendications 1 à 13 pour surveiller un aquifère lors d'un procédé d'exploitation d'huiles et /ou de gaz de roche-mères.

5

20) Procédé de détection et/ou de mesure de la quantité d'au moins un nano-cristal semi-conducteur luminescent (4) présent dans un fluide (F), caractérisé en ce qu'on réalise les étapes suivantes :

- 10
- a) on fait circuler le fluide (F) dans un dispositif de circulation (1) ;
  - b) on irradie par un rayonnement lumineux ledit dispositif de circulation (1) ; et
  - c) on détecte et/ou on mesure la luminescence dudit nano-cristal semi-conducteur (4), au sein d'une zone dudit dispositif de circulation (1) du fluide, ladite zone étant soumise audit rayonnement lumineux.

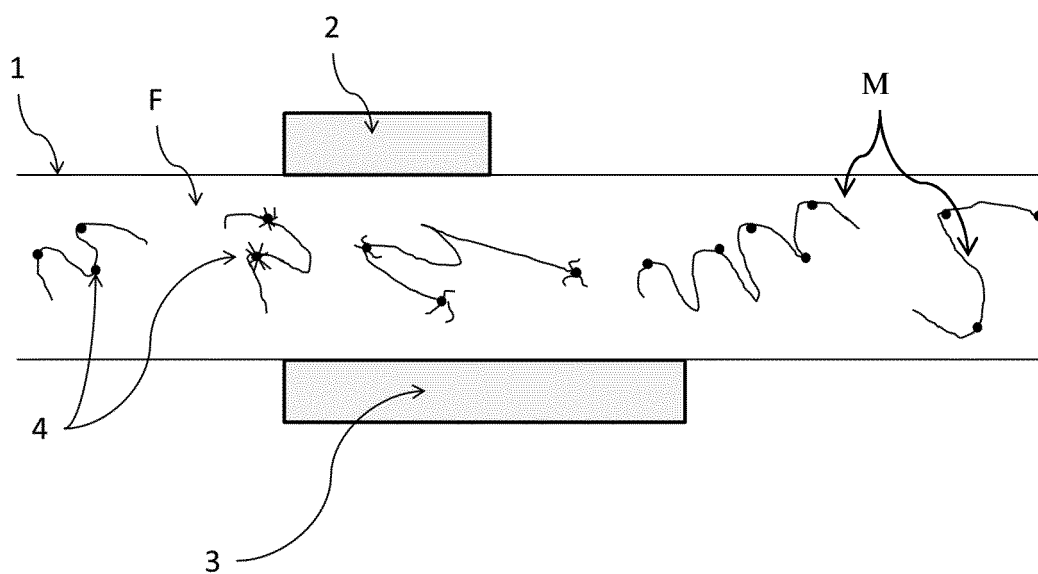


Figure 1

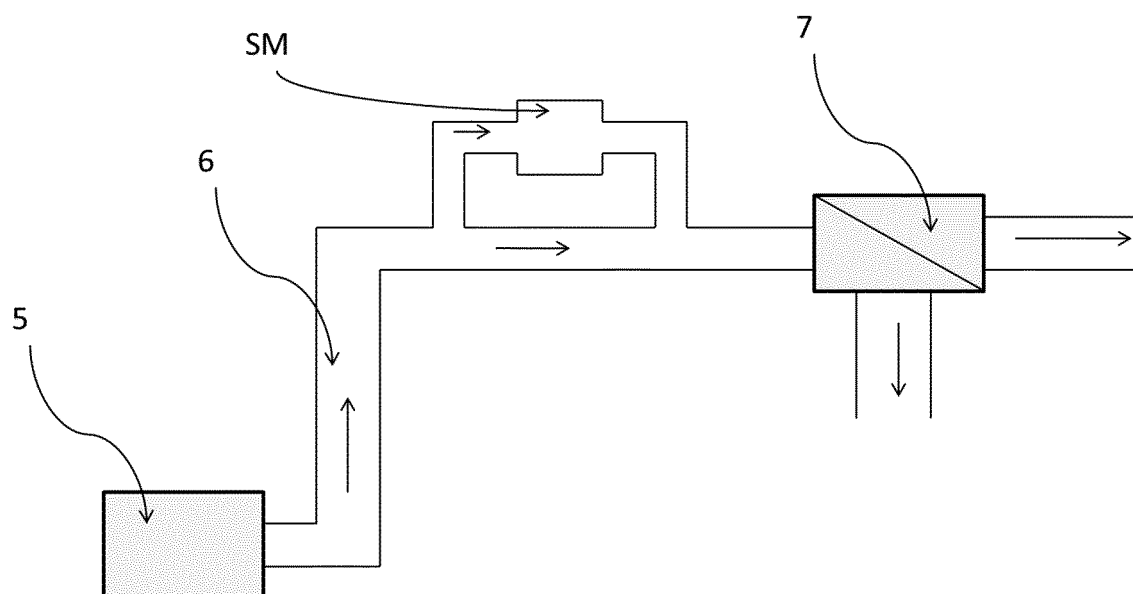


Figure 2

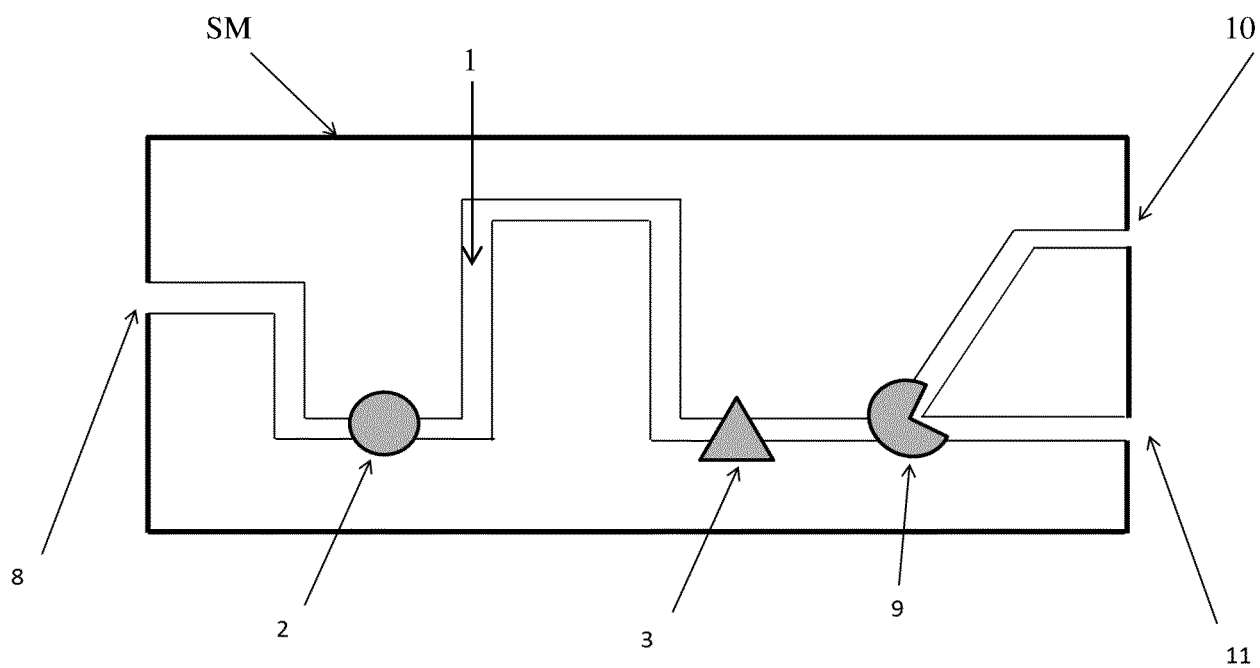


Figure 3

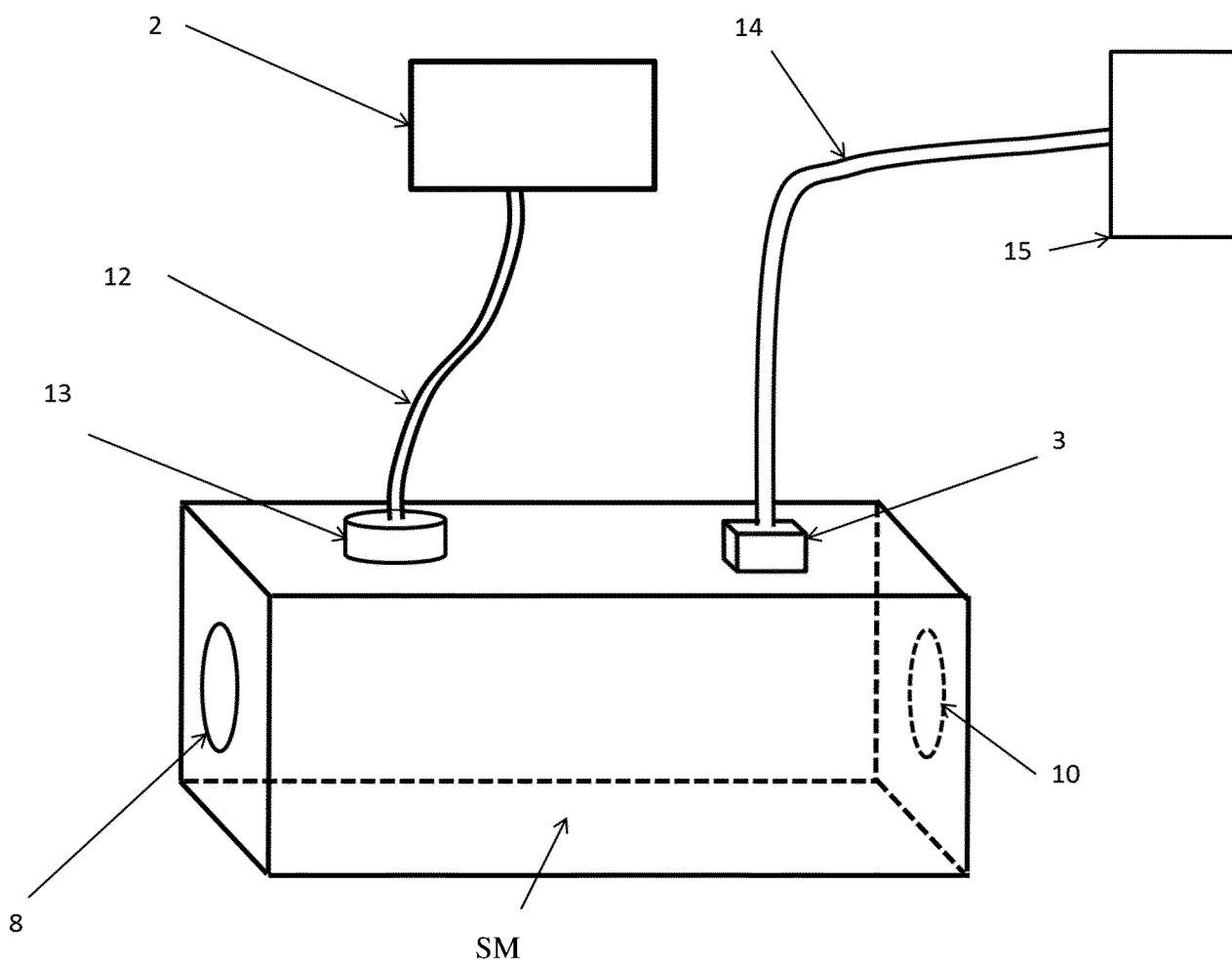


Figure 4

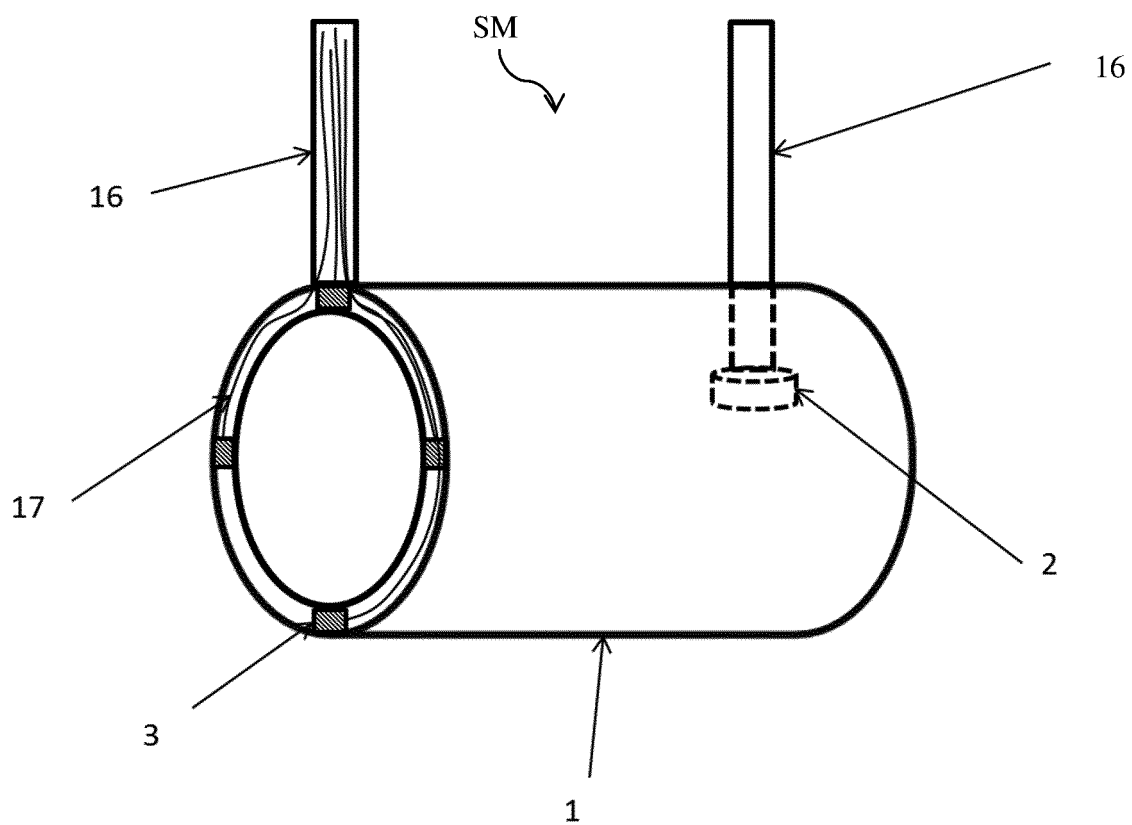


Figure 5

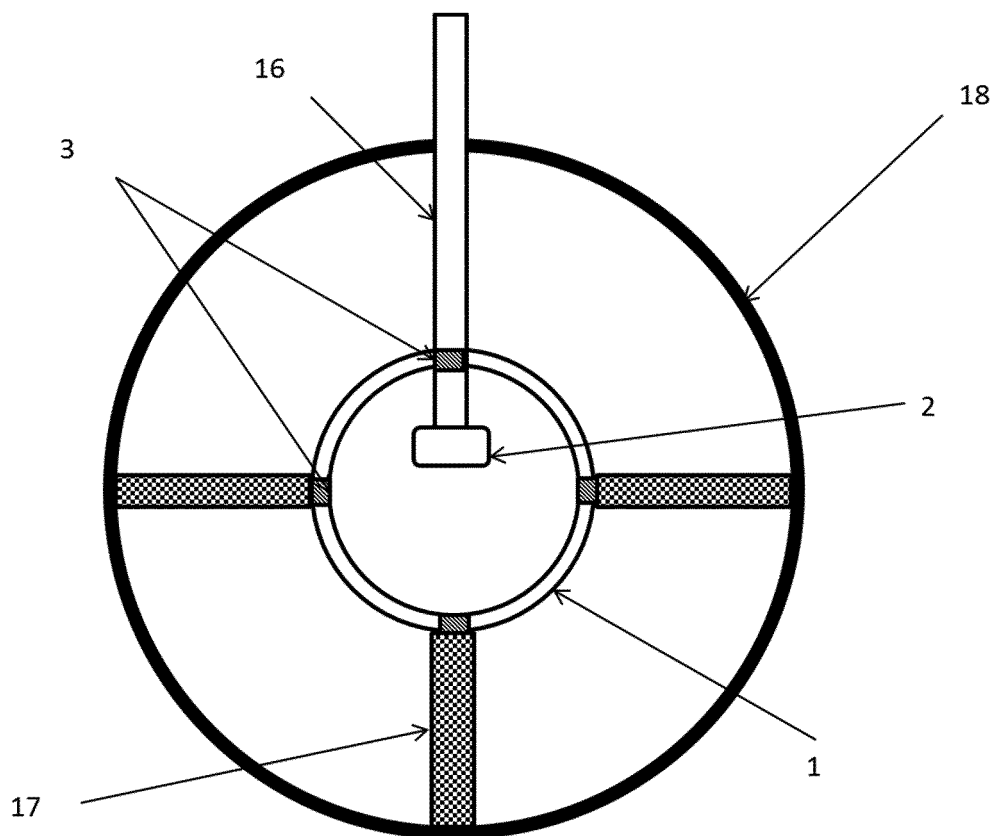


Figure 6

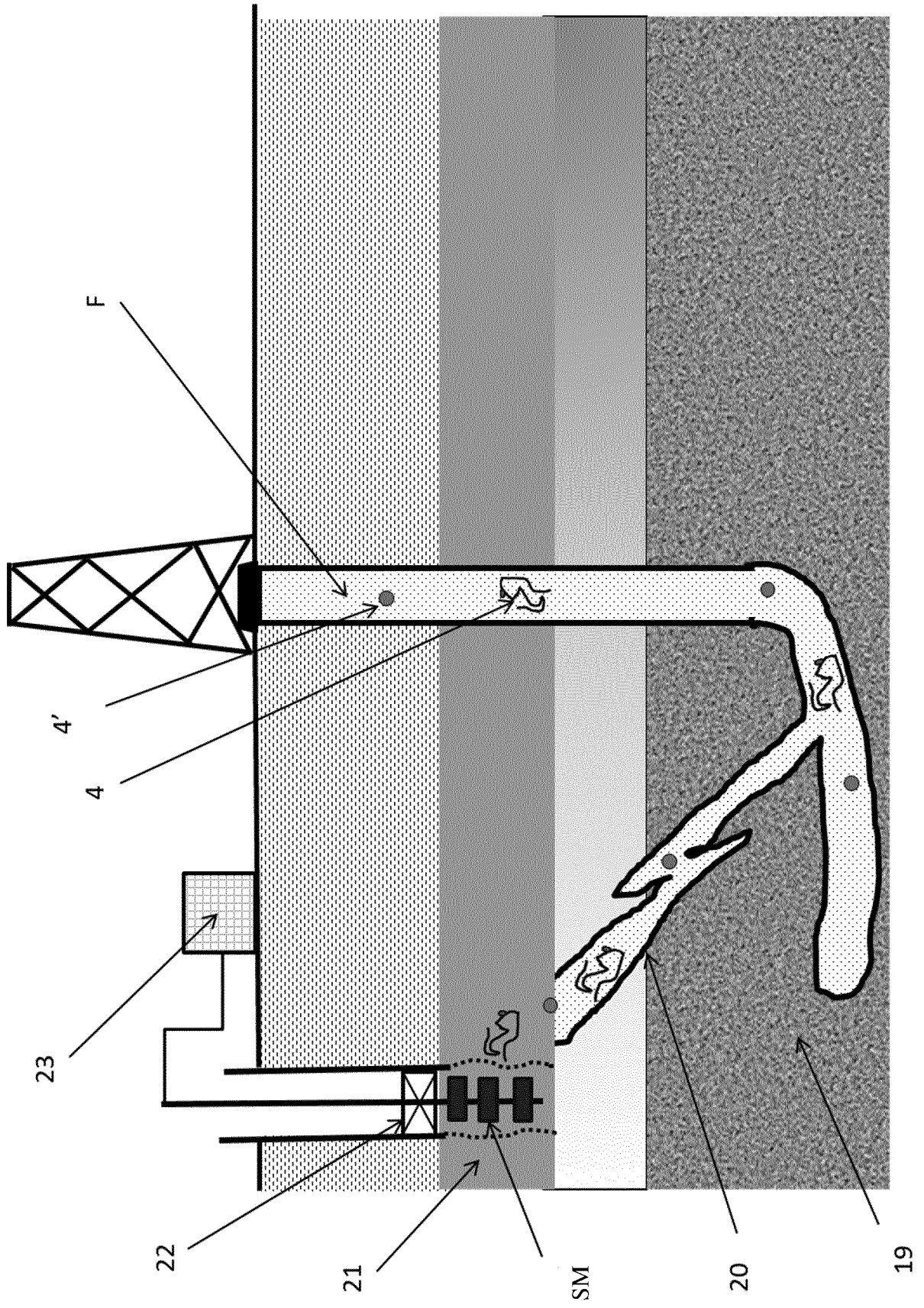


Figure 7



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 810297  
FR 1554562

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                 |   | Revendication(s)<br>concernée(s)                         | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|---|---|--|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes  |  |   |
| X   | US 2010/133200 A1 (GIN KARINA YEW-HOONG<br>[SG] ET AL) 3 juin 2010 (2010-06-03)   | 1-3,5,7,<br>10,<br>12-16,<br>18,20                       | G01N21/64<br>G01N21/69<br>B82Y20/00             |
| Y   | * abrégé; figures 1,2 *   | 4,6,17,  |   |
| A   | * alinéas [0003], [0012] - [0033],<br>[0049], [0066] - [0069], [0110] *   | 19<br>8,9,11   |   |
| Y   | US 2013/043194 A1 (MCNEEL THOMAS E [US] ET<br>AL) 21 février 2013 (2013-02-21)<br>* alinéa [0035]; figure 2 *   | 4,6  |   |
| Y   | WO 2013/062640 A1 (EXXONMOBIL UPSTREAM RES<br>CO [US]; ROBINSON AMELIA C [US]; POTTORF<br>ROBER) 2 mai 2013 (2013-05-02)<br>* abrégé *                                  | 17,19  |   |
| A   | EP 2 853 884 A1 (SIEMENS AG [DE])<br>1 avril 2015 (2015-04-01)<br>* abrégé; figure 5 *  | 1-20   |   |
| A   | WO 2004/023118 A1 (CHIRON CORP [US];<br>LAGWINSKI WILLY [US]; HARRINGTON CHARLES<br>[US]; PHELP) 18 mars 2004 (2004-03-18)<br>* abrégé *<br>* alinéas [0023] - [0024] * | 1-20   | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)<br>G01N |
| Date d'achèvement de la recherche                     |   | Examineur  |   |
| 27 novembre 2015                                      |   | Meacher, David   |   |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS                         |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention         |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul             |   | E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure |   |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un |   | à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date |   |
| autre document de la même catégorie                   |   | de dépôt ou qu'à une date postérieure.                   |   |
| A : arrière-plan technologique                        |   | D : cité dans la demande                                 |   |
| O : divulgation non-écrite                            |   | L : cité pour d'autres raisons                           |   |
| P : document intercalaire                             |   | & : membre de la même famille, document correspondant    |   |

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1554562 FA 810297**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-11-2015

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)   | Date de<br>publication   |
|---|------------------------|---|--|
| US 2010133200 A1                                | 03-06-2010             | US 2010133200 A1<br>WO 2008136769 A1  | 03-06-2010<br>13-11-2008   |
| US 2013043194 A1                                | 21-02-2013             | AU 2012295457 A1<br>CA 2843043 A1<br>CN 103890579 A<br>EP 2745106 A1<br>JP 2015507519 A<br>NZ 620354 A<br>SG 2014010110 A<br>US 2013043194 A1<br>WO 2013025332 A1   | 06-03-2014<br>21-02-2013<br>25-06-2014<br>25-06-2014<br>12-03-2015<br>25-09-2015<br>29-05-2014<br>21-02-2013<br>21-02-2013   |
| WO 2013062640 A1                                | 02-05-2013             | AR 088340 A1<br>CA 2850731 A1<br>EP 2769202 A1<br>US 2014249053 A1<br>WO 2013062640 A1  | 28-05-2014<br>02-05-2013<br>27-08-2014<br>04-09-2014<br>02-05-2013   |
| EP 2853884 A1                                   | 01-04-2015             | AUCUN   |  |
| WO 2004023118 A1                                | 18-03-2004             | AU 2003268444 A1<br>BR 0314070 A<br>CA 2498003 A1<br>CN 1695054 A<br>EP 1535052 A1<br>JP 5065572 B2<br>JP 2005538353 A<br>JP 2010101906 A<br>KR 20050057256 A<br>MX PA05002565 A<br>NZ 538712 A<br>US 2004197929 A1<br>US 2008248587 A1<br>WO 2004023118 A1 | 29-03-2004<br>05-07-2005<br>18-03-2004<br>09-11-2005<br>01-06-2005<br>07-11-2012<br>15-12-2005<br>06-05-2010<br>16-06-2005<br>05-05-2005<br>31-08-2006<br>07-10-2004<br>09-10-2008<br>18-03-2004 |