



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 443 034**

(21) Número de solicitud: 201300359

(51) Int. Cl.:

G01N 21/71 (2006.01)
G01N 21/25 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN PREVIO

B2

(22) Fecha de presentación:

15.04.2013

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

17.02.2014

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

16.07.2014

Fecha de la concesión:

14.05.2015

(45) Fecha de publicación de la concesión:

22.05.2015

(73) Titular/es:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (100.0%)
Avda. Cervantes 2
29071 Málaga (Málaga) ES

(72) Inventor/es:

LASERNA VÁZQUEZ, José Javier;
FORTES ROMÁN, Francisco Javier;
GUIRADO GUTIÉRREZ, Salvador y
LAZIC, Violeta

(54) Título: **Sistema portátil de espectroscopía de plasmas inducidos por láser para análisis de sólidos sumergidos en líquidos**

(57) Resumen:

La presente invención se refiere a un sistema de espectroscopía de plasmas inducidos por láser basado en el guiado de trenes de multi-pulsos láser a través de fibra óptica y especialmente apropiado para al análisis de sólidos sumergidos en líquidos. El instrumento se fundamenta en la generación de este tren de multi-pulsos mediante la modificación de los parámetros temporales implicados entre el disparo láser y el crecimiento de la fluorescencia del medio activo. De este modo, se observa un aumento del ancho temporal de cada pulso láser, lo que posibilita la introducción de altas dosis de radiación láser a través de una fibra óptica. Como consecuencia, se incrementa el rango de materiales que se pueden analizar y, por tanto, el número de aplicaciones del instrumento. La presente invención comprende un umbilical de 50 metros de longitud, para el análisis remoto de materiales, conectado con una sonda manual de muestreo.

B)

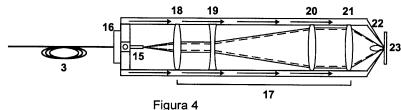


Figura 4

DESCRIPCIÓN

SISTEMA PORTÁTIL DE ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS POR LÁSER PARA ANÁLISIS DE SÓLIDOS SUMERGIDOS EN LIQUIDOS

Campo de la técnica

- 5 Se encuadra en el sector técnico de análisis químico de materiales mediante espectroscopía de emisión atómica, concretamente en el relativo a la espectroscopía de emisión atómica de plasmas inducidos por láser.

Estado de la técnica

- 10 La instrumentación analítica de campo es una opción atractiva cuando se requiere una respuesta rápida (aplicaciones militares y de seguridad), capacidad de medida in-situ (monitorización medioambiental y exploración geológica) y aquellos casos en los que el objeto/material no puede ser transportado al laboratorio (aplicaciones arqueológicas y de patrimonio cultural). En resumen, los análisis in-situ son necesarios en aquellas 15 aplicaciones donde el acceso a la muestra es difícil o suponen un peligro para el analista.

Debido a su versatilidad, la espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIBS) es una candidata óptima para ser usada como sensor en análisis de campo (por ejemplo, monitorización medioambiental), en procesos industriales (por ejemplo, 20 control de calidad en una cadena de montaje), o en aquellas configuraciones que puedan ser adversas para la salud humana (por ejemplo, reactores nucleares). La tecnología láser y las fibras ópticas juegan un papel cada vez más importante en el diseño y construcción de sensores y sistemas LIBS de medida. La integración de cables de fibra óptica en un sistema LIBS es una solución para aquellas aplicaciones 25 que requieren de un análisis remoto. La habilidad para analizar muestras de difícil acceso o localizadas en ambientes extremos (como áreas de contaminación por material tóxico o radiactivo), son algunas de las ventajas que presentan estos equipos LIBS.

El guiado de pulsos láser mediante fibra óptica ha permitido solventar 30 aplicaciones imposibles de solucionar por otras técnicas de análisis. Sin embargo, la cantidad de radiación láser que hasta la fecha se consigue emitir resulta a menudo insuficiente.

La patente US5737462, describe un método para introducir radiación láser a través de un cable de fibra óptica, evitando la formación de plasma a la entrada de la 35 fibra. A pesar de ello, este sistema no consigue aumentar la cantidad de radiación láser que se puede introducir dentro de la fibra sin dañarla.

La patente US5757484 hace referencia a un instrumento LIBS fabricado exclusivamente para el análisis de suelos.

Otros ejemplos son US2003/0218745A1 (*Portable laser plasma spectroscopy apparatus and method for in situ identification of deposits*), US2005/0200843A1 (*Fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy device and methods of use*) y WO03/081287A2 (*Fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy sensor for molten material analysis*). En estas patentes se muestra la capacidad y funcionalidad de los equipos LIBS remotos basados en fibra óptica en varios campos de aplicación, como son el análisis in-situ de contaminantes, muestras biológicas y material fundido, entre otros.

La principal desventaja de estos sistemas descritos en la literatura radica en su limitación para transmitir grandes dosis de radiación láser a través de la fibra. Así, el modo de trabajo de estos equipos se fundamenta en el guiado de un único pulso láser, lo que limita la transmisión de radiación a una energía máxima de 35 mJ/pulso.

Valores superiores de energía provocan daños irreversibles en la estructura de la fibra, imposibilitando la transmisión de pulsos láser.

Descripción breve de la invención

La invención propuesta permite ampliar el rango de trabajo de los equipos LIBS basados en fibra óptica, ya que permite aumentar la dosis de radiación que puede ser transmitida a través de la misma. Esto se debe al uso de un tren de múltiples pulsos mediante la modificación del modo de operación del sistema láser, lo cual es uno de los aspectos distintivos de esta invención.

Una de las ventajas de esta invención es que permite realizar el estudio bajo agua de materiales que, por sus características intrínsecas, no eran analizables hasta ahora (por ejemplo, materiales cerámicos). Estas características (reflectividad, porosidad y carácter refractario) elevan la energía requerida para la ablación del material, lo que provocaba la rotura del cable de fibra óptica que debía transportar el pulso láser hasta la muestra. En la presente invención, este problema se ha solucionado sustituyendo el pulso láser convencional por un tren de pulsos láser que, además de estar contenidos en un único disparo, permiten triplicar la energía transportada a través del cable de fibra óptica sin dañarlo. Esta metodología lleva asociada una mejora en la respuesta de detección del instrumento (mejor relación señal-ruido, aumento de sensibilidad, mayor reproducibilidad en la medida...) y un aumento en la profundidad máxima de muestreo del instrumento bajo agua, permitiendo analizar muestras situadas hasta 50 m de profundidad. Una de las aplicaciones más destacadas del instrumento objeto de esta invención es el análisis

de objetos sumergidos, ya que permite estudiar muestras imposibles de analizar químicamente in-situ de otro modo. Sin embargo, este instrumento puede aportar soluciones en cualquier marco de aplicaciones que requiera analizar materiales de modo remoto. Por ejemplo, por dificultades de accesibilidad a la muestra.

5 La invención logra los objetivos mencionados a través de un sistema portátil de espectroscopía de plasmas inducidos por láser que comprende una unidad principal, que comprende a su vez un módulo óptico y un módulo de adquisición de datos; y una sonda de muestreo, configurada para concentrar radiación láser sobre una región de interés y para captar radiación de plasma generado en dicha región; estando las
10 citadas unidad principal y sonda de muestreo conectadas entre sí mediante un umbilical, siendo dicha sonda y dicho umbilical preferentemente sumergibles. Dicho módulo óptico, que comprende un emisor de radiación láser y al menos una fibra óptica, acopla la sonda de muestreo con el referido emisor láser y con el módulo de adquisición de datos. El sistema comprende además un generador de pulsos y
15 retrasos para disparar el emisor de radiación láser produciendo un tren de pulsos láser de acuerdo con una secuencia de instantes de tiempo previos al momento de máxima fluorescencia de la radiación láser emitida.

Opcionalmente, el tren es de al menos 5 pulsos y el primer pulso láser se genera al menos 65 µs antes del momento de máxima fluorescencia.

20 Alternativamente, el tren es de al menos 8 pulsos y el primer pulso láser se genera al menos 70 µs antes del momento de máxima fluorescencia.

Alternativamente, el tren es de al menos 10 pulsos y el primer pulso láser se genera al menos 80 µs antes del momento de máxima fluorescencia.

25 Alternativamente, el tren es de al menos 11 pulsos y el primer pulso láser se genera al menos 86 µs antes del momento de máxima fluorescencia.

Opcionalmente, la sonda de muestreo incluye un anclaje del extremo de la fibra óptica y una pluralidad de lentes para concentrar la radiación láser emitida en el extremo desnudo de la fibra óptica sobre la región de interés.

30 Opcionalmente, la sonda de muestreo incluye una canalización coaxial para canalizar gas sobre la región de interés.

Opcionalmente, la sonda de muestreo es sumergible.

Opcionalmente, la fibra óptica está revestida para albergar la canalización coaxial e incluye además una válvula anti-retorno para el gas.

35 Opcionalmente, el módulo óptico incluye un espejo perforado configurado para colectar la radiación de plasma emitida en un segundo extremo de la fibra óptica.

Opcionalmente, aunque es válido cualquier tipo de emisión de radiación láser, la luz láser es una de las siguientes: de CO₂, de rubí, de Nd:YAG, de ER:YAG, de diodo, de colorante.

5 Descripción de las figuras

Figura 1. Comparativa entre la excitación convencional y la excitación multipulso.

Figura 2. Espectros LIBS de Sn en modo convencional y excitación multipulso.

Figura 3. Representación esquemática del sistema y de su funcionamiento.

Figura 4. Diagrama esquemático del sistema experimental mostrando A) el módulo óptico y B) la sonda de muestreo.

Figura 5. Vista tridimensional de la sonda de muestreo.

Figura 6. Diagrama del módulo de adquisición de datos.

15

Descripción detallada de la invención

A continuación se describen en detalle diferentes componentes del instrumento utilizado para el análisis químico in-situ de sólidos con referencia a las figuras. Es importante resaltar que la presente descripción detallada debe ser tenida en cuenta como realización ilustrativa de los principios de la invención, sin que ello suponga una limitación de la invención únicamente a dichos ejemplos e ilustraciones.

Como se ha comentado anteriormente, la principal desventaja de los sistemas descritos en la literatura radica en su limitación para transmitir grandes dosis de radiación láser a grandes distancias a través de la fibra. Así, el modo de trabajo de estos equipos se fundamenta en el guiado de un único pulso láser.

Para ampliar el rango de trabajo de los equipos LIBS basados en fibra óptica, (es decir, aumentar la dosis de radiación que puede ser transmitida) se genera un tren de múltiples pulsos mediante la modificación del modo de operación del sistema láser. De este modo, en los ejemplos, se aplica la transmisión de múltiples pulsos láser a través de un cable de fibra óptica para hacer espectroscopía de plasmas inducidos por láser en modo remoto hasta 50 m de distancia o, en su caso, de profundidad. Se ha empleado un láser de estado sólido Nd:YAG operando a la longitud de onda de 1064 nm.

Para obtener el tren de pulsos es necesario adelantar el momento de disparo del pulso láser para que coincida con el crecimiento de la fluorescencia de su medio activo. Esto conlleva que, tras la emisión de un primer pulso principal, se produzcan sucesivos multipulsos de menor intensidad. Al trabajar durante el crecimiento de la

fluorescencia del medio activo, se produce una continua repoblación de los niveles superiores, que da lugar a sucesivas inversiones de población (durante aproximadamente 100 μ s después del pulso principal) cada vez que se alcanza el nivel de laseo. Así, es posible obtener un número controlable de multipulsos 5 modificando el momento de disparo respecto al máximo de la fluorescencia del medio activo. La formación de estos múltiples pulsos cesa al alcanzar el máximo de la fluorescencia del láser. A partir de ahí, ésta comienza a disminuir y los niveles superiores de energía no pueden aumentar su población lo suficiente como para dar lugar a sucesivas inversiones de población. Por tanto, al anticipar el momento del 10 disparo respecto a este punto, aumenta el tiempo durante el cual se están generando estos multipulsos. Esto conlleva un aumento en el número final de multipulsos que componen el disparo láser. El número de multipulsos que se pueden generar en un único evento láser puede variar entre 2 y 11. En la Figura 1 se compara la excitación convencional con la excitación multipulso. Así, en el modo convencional se obtiene un 15 único pulso láser con una amplitud del 100%, mientras que en la excitación multipulso la amplitud del pulso principal depende del número de multipulsos. Su ancho temporal puede superar los 40 ns. Como se observa, los multipulsos aparecen en una ventana temporal de 100 μ s con una separación entre ellos de 7.4 μ s. Además, es posible controlar el número de multipulsos. El fundamento de la generación de multiples 20 pulsos durante un único evento láser, consiste en usar un generador de pulsos a fin de forzar el disparo antes de alcanzar el máximo de fluorescencia del medio activo. Opcionalmente, se puede adelantar el disparo más de 40 μ s respecto al momento de máxima fluorescencia (a tiempos menores es posible trabajar con un pulso láser de 8 ns de ancho). Así, por ejemplo, es posible trabajar con 5, 8, 10 y 11 multipulsos 25 adelantando el momento del disparo 65, 70, 80 y 86 μ s respectivamente. Igualmente, el ancho temporal del pulso láser se incrementa a medida que aumenta el número de multipulsos. De este modo, al trabajar con un adelanto de 86 μ s se amplía hasta los 22 ns para el pulso principal, seguido de hasta 10 pulsos sucesivos de menor intensidad con un ancho temporal de 40 ns. Este aumento en el ancho de pulso conlleva una 30 disminución de la irradiancia (energía depositada por cada cm^2 en un segundo) lo que posibilita la introducción de pulsos láser de mayor energía en la fibra debido a que, bajo estas condiciones, no se alcanza el umbral de daño de la misma. Con esta configuración se ha conseguido transmitir pulsos láser de más de 100 mJ, posibilitando un aumento en la cantidad de radiación láser depositada sobre la 35 superficie de la muestra. Asimismo, la acción combinada de los multipulsos junto con el aumento en el ancho de pulso de cada uno de ellos, posibilita la transmisión de una mayor cantidad de radiación así como un aumento significativo en la cantidad de

energía depositada sobre la muestra. Esto queda reflejado en los espectros LIBS mostrados en la Figura 2. En este ejemplo concreto, se puede observar que con nuestra invención se obtiene 10 veces más señal que con el sistema convencional. En este contexto, el instrumento construido basado en el guiado de múltiples pulsos a 5 través de una fibra óptica supone una solución al problema de la técnica para llevar a cabo el análisis químico de muestras situadas hasta 50 m de distancia o, en el caso del análisis de muestras sumergidas, de profundidad.

El equipo desarrollado gracias a esta investigación, se divide en dos bloques bien diferenciados (Figura 3): una unidad principal (1) y una sonda de muestreo (2) 10 interconectadas por medio de un umbilical de 50 metros de longitud (3). A su vez, la unidad principal consta de un módulo óptico (4), que aloja en su interior el láser y el sistema óptico de guiado del haz para focalizar la radiación láser hacia la entrada de un cable de fibra óptica, y un módulo de adquisición de datos (5) compuesto por un espectrómetro, un ordenador y un generador de retrasos y pulsos. La fuente de 15 alimentación del láser (6) también se aloja en la unidad principal. El módulo óptico se interconecta con el módulo de adquisición de datos mediante una fibra de colección (7).

En la Figura 4A se presenta un detalle del módulo óptico (4). El tren de multipulsos generado con el láser (8) es guiado con un espejo (9) que presenta un 20 recubrimiento especial para la longitud de onda del láser y se enfoca mediante una lente (10), por ejemplo una lente esférica plano-convexa, sobre un extremo desnudo de la fibra óptica (11) que se encuentra anclada en una montura (12) que admite el ajuste de la misma en las tres direcciones del espacio. Hay que resaltar, que el haz láser se hace pasar a través de un espejo perforado (13) que tiene la función de 25 colectar la luz procedente del plasma generado. La fibra óptica se encuentra protegida por un umbilical (3) de 50 m que tiene la función añadida de servir como vía de conducción del gas. La canalización del gas es coaxial con la fibra óptica dentro del umbilical (3). La entrada del gas se hace mediante una válvula anti-retorno (14) que 30 hace de interfase entre el gas, la fibra y el umbilical (3). El otro extremo de este umbilical (3) está unido a la sonda de muestreo (2).

Como se muestra en la Figura 4B, en el interior de la sonda (2) se aloja el sistema de anclaje tanto de un extremo (15) de la fibra óptica desnuda así como de la óptica de enfoque (17) del haz láser y de colección de la luz generada por el plasma. El sistema de anclaje de la fibra óptica (16) tiene dos funciones: A) fijar la fibra óptica y 35 B) canalizar el flujo de gas procedente del umbilical (3) cuyas funciones principales son evacuar el agua de la superficie de la muestra (23), creando una interfase sólido-aire en la muestra (23) sumergida, y evitar la entrada de agua en el interior de la sonda

(2). Esto permite el análisis de muestras que se encuentren a una profundidad de hasta 50 m bajo el agua. Por su parte, la óptica de enfoque (17) en la sonda (2) está formada por una lente esférica bi-convexa (18) que colima el haz láser a la salida de la fibra, un sistema de expansión 4x del haz (formado por una lente bicóncava (19) y una lente biconvexa (20), y una lente de enfoque del haz láser (21). Aunque esta configuración de la óptica de enfoque (17) en la sonda en el interior de la sonda no es la única posible, el uso de un sistema expander del haz mejora el enfoque sobre la muestra. La sonda (2) termina en una boquilla (22) que se apoya sobre la muestra (23) durante el análisis. Una visión tridimensional de la sonda de muestreo (2) se muestra en la Figura 5. La luz del plasma es colectada y guiada a través de la misma fibra óptica para recorrer el camino inverso y llegar al módulo óptico (4, Figura 4A). A la salida de la fibra, la luz del plasma se dirige mediante el espejo perforado (13) hacia un sistema de colección (24) formado por un par de lentes bi-convexas (25, 26) que tienen la función de enfocar la luz colectada del plasma sobre una fibra óptica de colección (7).

En la Figura 6 se presenta un esquema de cómo la fibra óptica de colección (7) es guiada hacia el módulo de adquisición de datos (5). Este módulo se aloja dentro de la unidad principal (1) y contiene un espectrógrafo (27) al que se conecta la salida de la fibra óptica de guiado (7). La luz dispersada en el espectrógrafo (27) es registrada en el sistema de detección (28). Todo el sistema está externamente controlado mediante un generador de retrasos y pulsos (29) que permite la sincronización tanto del láser como del espectrómetro, así como el control de los parámetros de adquisición. Así, los espectros son adquiridos en un ordenador (30) que procesa los datos y muestra los resultados, en tiempo real, en una pantalla antirreflejos (31) ideal para trabajar en una campaña de campo con condiciones de alta luminosidad.

En otra realización preferida, el instrumento aquí descrito trabaja en combinación con un módulo de servicio que le confiere completa autonomía de trabajo para una campaña de campo. Dicho módulo contiene un generador de corriente de 2800 W alimentado por combustible, un compresor de aire portátil capaz de suministrar hasta 8 bares de presión y un SAI (Sistema de Alimentación Ininterrumpida) que previene posibles problemas derivados de un fallo en el suministro de electricidad.

En relación con la fabricación del dispositivo, el material de fabricación del chasis del sistema no es determinante, aunque debido a la sensibilidad de los componentes electrónicos y ópticos que lo integran, éste debe ser robusto pero sin aumentar excesivamente el peso del instrumento. Para la fabricación del prototipo se ha escogido perfil de aluminio extruido, con paneles laterales de chapa de otro

material. Los diferentes módulos que componen la unidad principal también han sido diseñados con perfiles de aluminio, siendo la disposición de los mismos no necesariamente la que presenta el prototipo, sino que pueden variar y adoptar la configuración que mejor se adapte a los requerimientos del instrumento en cada caso particular. La sonda de muestreo ha sido fabricada en aluminio, al igual que todas las piezas que constituyen el sistema de sujeción de las ópticas de enfoque y de colección. La boquilla ajustable de la sonda también ha sido fabricada con este material.

Reivindicaciones

1. Sistema portátil de espectroscopía de plasmas inducidos por láser que comprende:

- 5 -una unidad principal (1), y
-una sonda de muestreo (2) configurada para concentrar radiación láser sobre una
región o muestra (23) y para captar radiación de plasma generado en dicha región o
muestra (23);
caracterizado por que
10 -dicha unidad principal (1) y dicha sonda de muestreo (2) están interconectadas a
través de un umbilical (3) que alberga en su interior al menos una fibra óptica,
-dicha unidad principal (1) comprende un módulo de adquisición de datos (5), que aloja
en su interior un sistema de detección (27), y un modulo óptico (4), que aloja en su
interior un emisor de radiación láser (8), configurado para acoplar la luz láser
15 procedente de dicho emisor (8) con la fibra óptica alojada en el interior del umbilical (3)
y dirigir la radiación de plasma generado en la región o muestra (23) hasta el modulo
de adquisición de datos (5); y
-dicha sonda de muestreo (2) comprende un anclaje (16) del extremo (15) de la fibra
óptica y una óptica de enfoque (17) configurada para concentrar la radiación láser
20 emitida en el extremo (15) desnudo de la fibra óptica sobre la región o muestra (14),
dicha óptica de enfoque (17) comprendiendo a su vez una lente esférica bi-convexa
(18) que colima el haz láser a la salida de la fibra, un sistema de expansión 4x del haz
formado por una lente bicóncava (19), una lente biconvexa (20) y una lente de
enfoque del haz láser (21).

25

2. Sistema portátil de espectroscopía según la reivindicación anterior caracterizado por
que el módulo óptico (4) se interconecta con el módulo de adquisición (5) a través de
una fibra de colección (7).

30

3. Sistema portátil de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones
anteriores, caracterizado por que comprende un generador de pulsos y retrasos (28)
configurado para disparar el emisor (8) produciendo un tren de pulsos láser de
acuerdo con una secuencia de instantes de tiempo previos al momento de máxima
fluorescencia de la radiación láser emitida.

35

4. Sistema de espectroscopía según la reivindicación anterior, caracterizado por que el
ancho temporal de los pulsos láser puede ser controlado en el rango 7-40 ns.

5. Sistema portátil de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado por que el tren es de al menos 5 pulsos y el primer pulso láser se genera al menos 65 µs antes del momento de máxima fluorescencia.
- 5
6. Sistema portátil de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado por que el tren es de al menos 8 pulsos y el primer pulso láser se genera al menos 70 µs antes del momento de máxima fluorescencia.
- 10 7. Sistema portátil de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado por que el tren es de al menos 10 pulsos y el primer pulso láser se genera al menos 80 µs antes del momento de máxima fluorescencia.
- 15 8. Sistema portátil de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado por que el tren es de al menos 11 pulsos y el primer pulso láser se genera al menos 86 µs antes del momento de máxima fluorescencia.
- 20 9. Sistema portátil de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, caracterizado por que es capaz de guiar pulsos láser de 100 mJ de energía o superior a través de la fibra óptica (3) con una transmisión superior al 70%.
- 25 10. Sistema portátil de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, caracterizado por que el tren de multipulsos generado con el láser generado con el emisor (8) es guiado con un espejo (9) que presenta un recubrimiento especial para la longitud de onda del láser y se enfoca mediante una lente (10), por ejemplo una lente esférica plano-convexa, sobre un extremo (11) desnudo de la fibra óptica que se encuentra anclada en una montura (12) que admite el ajuste de la misma en las tres direcciones del espacio.
- 30 11. Sistema portátil de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, caracterizado por que el módulo óptico (4) comprende un espejo perforado (13) configurado para colectar la radiación de plasma emitida en el extremo (11) de la fibra óptica.
- 35 12. Sistema portátil de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sonda de muestreo (2) comprende una canalización coaxial para canalizar gas sobre la región o muestra (23).

13. Sistema portátil de espectroscopía según la reivindicación anterior, caracterizado por que comprende además una válvula anti-retorno (14) para el gas.

5 14. Sistema portátil de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sonda de muestreo (2) y el umbilical (3), que alberga la fibra óptica, son sumergibles.

10 15. Sistema de espectroscopía según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la luz láser es una de las siguientes: de CO₂, de rubí, de Nd:YAG, de ER:YAG, de diodo, de colorante.

16. Uso de un sistema de espectroscopía conforme cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el análisis de materiales de modo remoto.

15

18. Uso según la reivindicación anterior en el análisis de materiales sólidos.

19. Uso según la reivindicación anterior en el análisis de materiales sólidos sumergidos.

20

ES 2 443 034 B2

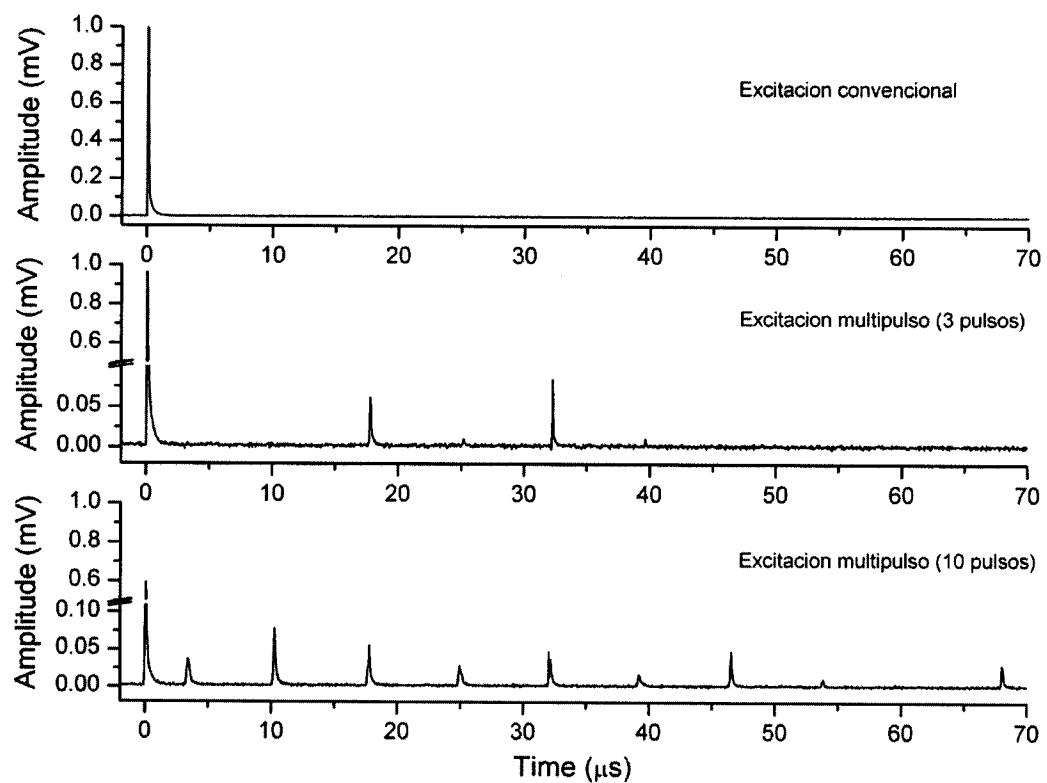


Figura 1

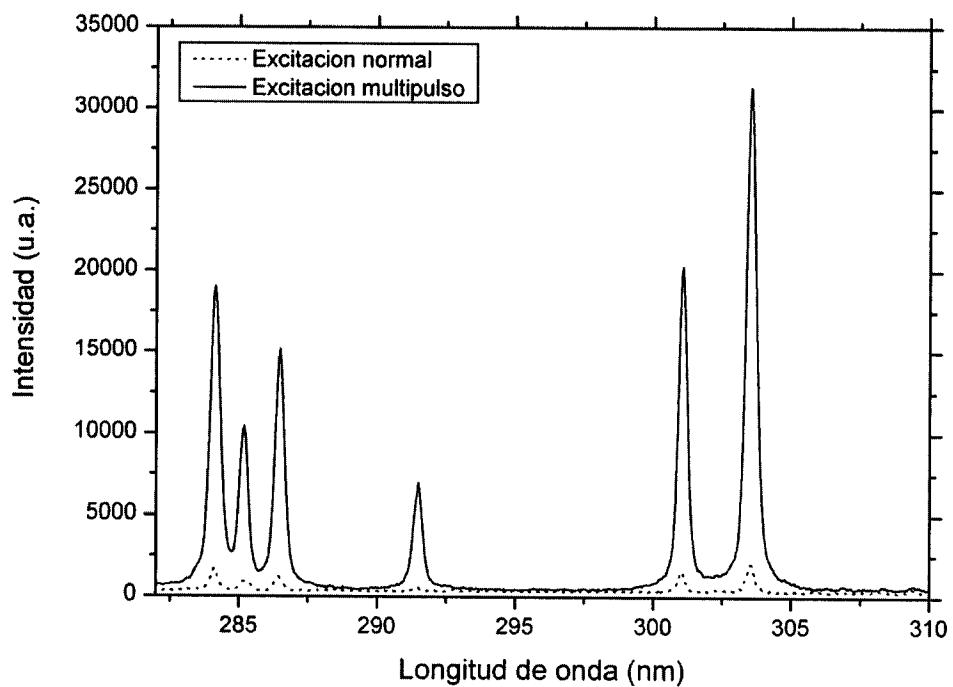


Figura 2

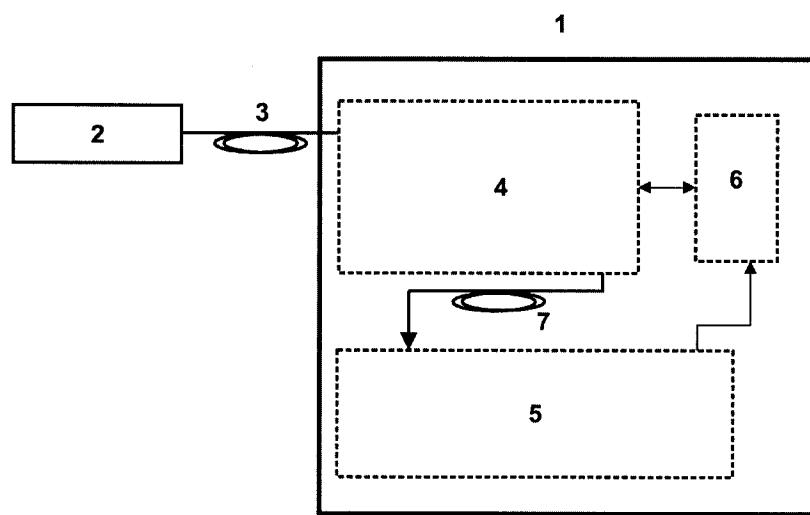
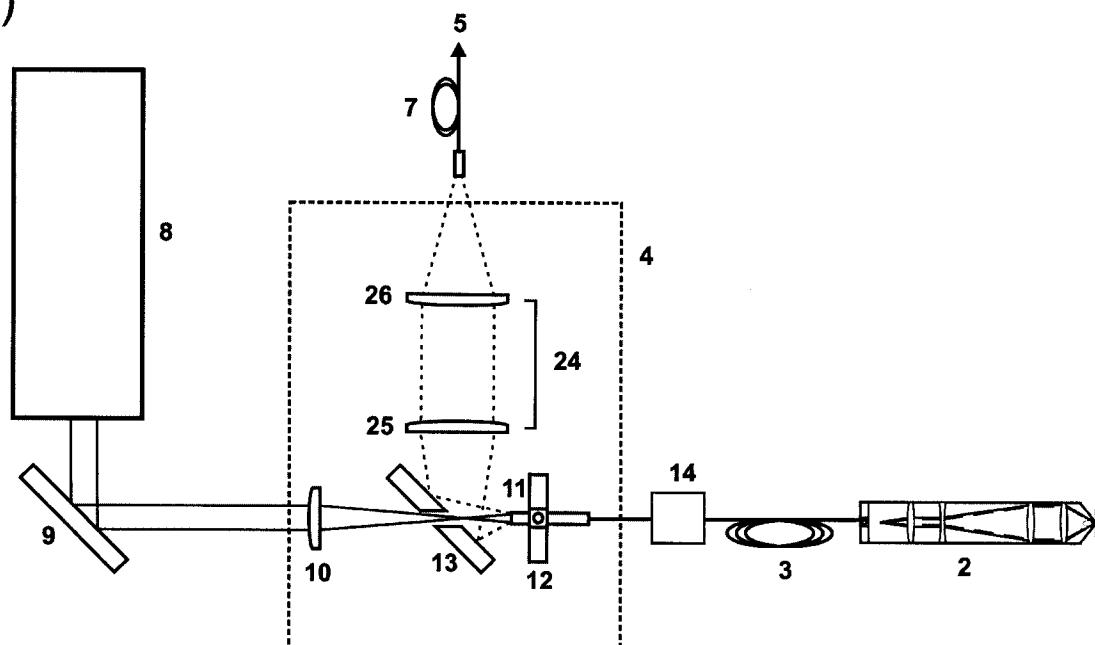


Figura 3

A)



B)

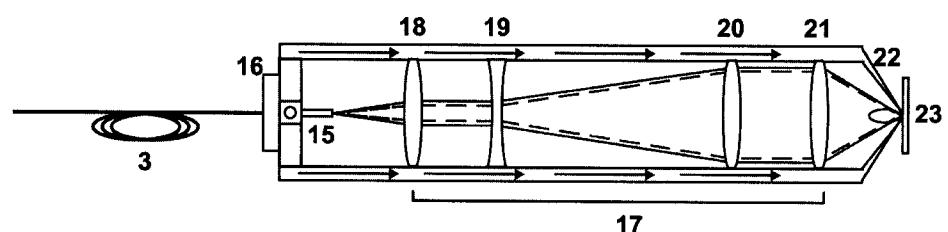


Figura 4

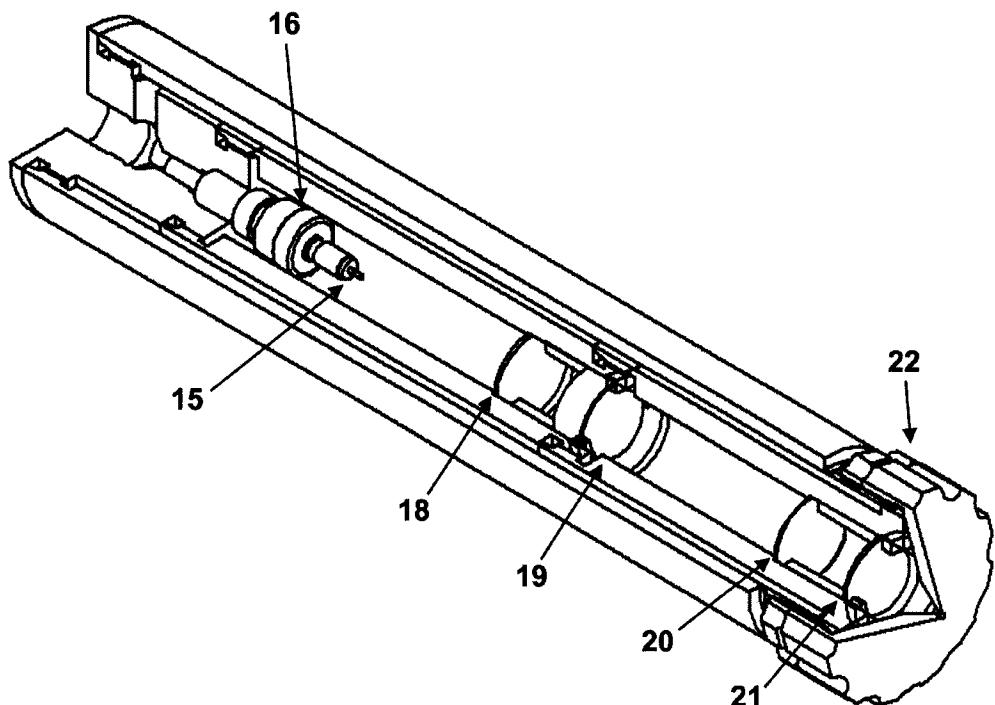


Figura 5

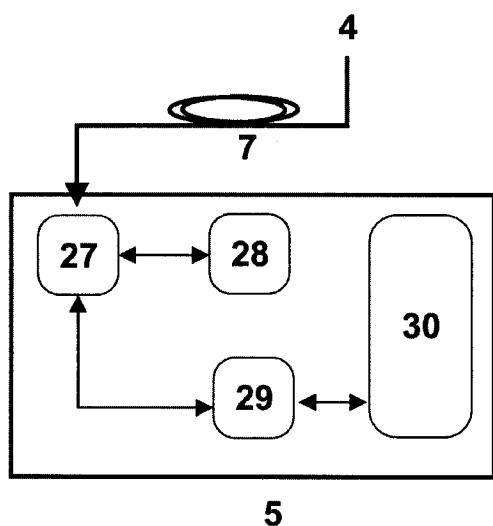


Figura 6



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201300359

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 15.04.2013

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(5) Int. Cl.: **G01N21/71** (2006.01)
G01N21/25 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 20050200843 A1 (KUMAR, A. et al.) 15.09.2005, resumen; párrafos [0019],[0021],[0044],[0046]-[0048],[0050],[0058],[0068]; figuras 1,2.		1,2,9-13,18
Y			3-8,15-17
A	FLORES, T. et al.: "Análisis de plasmas inducidos por láser con excitación multipulso para el proceso de ablación de areolas de Tuna", Revista Electrónica Nova Scientia, Nº 4, Vol. 2 (2), 2010, págs. 16-32.		1,2,10-13,18
Y			3-8
X	US 20030174325 A1 (ZHANG, H. et al.) 18.09.2003, párrafos [0016]-[0018],[0034]-[0051]; figuras 1-3.		1,2,9,18
Y			15-17
A			3,4,10-13
X	US 5757484 A (MILES, B. et al.) 26.05.1998, resumen; columna 2, línea 61 – columna 3, línea 13; columna 4, línea 32 – columna 5, línea 61; figuras 1,2.		1,9,18
A			3,10,12,13,15-17
A	US 20030218745 A1 (BENICEWICZ, P. et al.) 27.11.2003, todo el documento.		1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 06.02.2014	Examinador Ó. González Peñalba	Página 1/4
--	-----------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N, G01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.02.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3-8, 11, 14-17 Reivindicaciones 1, 2, 9, 10, 12, 13, 18	SI NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 14 Reivindicaciones 1-13, 15-18	SI NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 20050200843 A1 (KUMAR, A. et al.)	15.09.2005
D02	FLORES, T. et al.: "Análisis de plasmas inducidos por láser con excitación multipulso para el proceso de ablación de areolas de Tuna", Revista Electrónica Nova Scientia, Nº 4, Vol. 2 (2), 2010, págs. 16-32.	2010
D03	US 20030174325 A1 (ZHANG, H. et al.)	18.09.2003

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Se considera que la invención definida en las reivindicaciones 1, 2, 9, 10, 12, 13 y 18 de la presente Solicitud carece de novedad por estar contenida en el estado de la técnica.

En efecto, tomando, por ejemplo, el documento D01, citado en el Sobre el Estado de la Técnica (IET) con la categoría X para dichas reivindicaciones y considerado el antecedente tecnológico más próximo al objeto en ellas definido, se describe en él un sistema de LIBS similar al definido en la primera reivindicación hasta el punto de que puede describirse con idéntica redacción. Así, el sistema portátil (Figura 1 -las referencias entre paréntesis aluden ahora a este documento) de espectroscopía de plasmas inducidos por láser de D01 comprende:

- una unidad principal (conjunto formado por los elementos de la izquierda de la Figura 1), y
- una sonda de muestreo (sonda de LIBS, a la derecha de la Figura 1), configurada para concentrar radiación de láser sobre una región o muestra y para captar radiación de plasma generado en dicha región o muestra (tal como se ilustra en esta Figura);

y en él dicha unidad principal y dicha sonda de muestreo están interconectadas a través de un umbilical que alberga en su interior al menos una fibra óptica, y la unidad principal comprende:

- un módulo de captación de datos (módulo de la parte inferior izquierda de la Figura 1), que aloja en su interior un sistema de detección (el espectrógrafo de la Figura 2), y
- un módulo óptico (conjunto recuadrado de la Figura 1), que aloja en su interior un emisor de radiación láser, configurado para acoplar luz láser procedente de dicho emisor con la fibra óptica alojada en el interior del umbilical y dirigir la radiación de plasma generado en región o muestra hasta el módulo de captación de datos.

El documento D01 destruye, por tanto, la novedad de esta primera reivindicación de acuerdo con el Art. 6 de la vigente Ley de Patentes.

Otro tanto puede afirmarse de las reivindicaciones 2, 10, 12, 13 y 18, también idénticamente anticipadas en D01 y que carecen igualmente de novedad según el mencionado Art. 6 LP.

Las magnitudes energéticas de la reivindicación 9, por su parte, aun considerándose "de deseo" por expresar intenciones que no están sustentadas en características específicas que las hagan posibles, se encuentran, en cualquier caso, aproximadamente anticipadas en D01 (párrafo [0068]) y, más precisamente, en el documento D03 (energía de los impulsos de 180 mJ (párrafo [0041]) y eficiencia de la transmisión del 88% (párrafo [0044])).

Se considera, por otra parte, que la invención definida en las reivindicaciones 3-8, 11 y 15-17 de esta Solicitud carece de actividad inventiva por poder ser deducida de un modo evidente del estado de la técnica por un experto en la materia.

Así, por ejemplo, el contenido de reivindicación 3, referente a la forma de emitir la radiación láser sobre la muestra como un tren de impulsos con retrasos asociados, no está explícitamente recogido en D01 y resuelve el problema secundario, concomitante con el esencial de la invención, de evitar la acumulación excesiva de energía óptica en los componentes del sistema, al suministrarla, no de una vez, sino gradualmente en impulsos intermitentes. Ahora bien, este mismo problema se encuentra resuelto de idéntica manera en el documento D02, citado también en el IET con la categoría Y, en combinación con D01. Dicho documento pertenece al mismo campo tecnológico de espectroscopía LIBS, por lo que un experto de la técnica podrá recurrir de forma evidente a él para resolver este problema de sobreacumulación de energía planteado en la invención y para el que D01 no aporta solución. Por otra parte, el ancho temporal de los impulsos recogido en la reivindicación 4 está aproximadamente anticipado en D01, y, en cuanto al número y la regulación temporal de los impulsos recogidos en las reivindicaciones 5-8, se consideran datos fácilmente deducibles por un mero procedimiento de ensayo rutinario, partiendo del concepto general de la distribución de energía recogido en D02. Todas estas reivindicaciones carecen, por tanto, de actividad inventiva con respecto a la combinación de D01 y D02, según el Art. 8 LP.

El documento D03, por su parte, recoge explícitamente las características de canalización de gas de las reivindicaciones 15 y 16 para resolver de idéntica manera el problema secundario de viento y arrastre de los residuos del ensayo, para el que D01 no aporta solución. Dichas reivindicaciones carecen, por tanto, de actividad inventiva respecto de la combinación de D01 y D03, de acuerdo con el mencionado Art. 8 LP, al igual que la reivindicación 17, también considerada "de deseo" y que, en todo caso, soluciona un problema secundario ya resuelto en la técnica.