

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 421**

51 Int. Cl.:

G01N 21/31 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01)

G01N 21/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2009** **E 09726823 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015** **EP 2263073**

54 Título: **Sistema de medición de absorción modular**

30 Prioridad:

04.04.2008 AT 5342008

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.06.2015

73 Titular/es:

**ASMAG-HOLDING GMBH (100.0%)
Heckenau 34
4645 Grünau im Almtal, AT**

72 Inventor/es:

SONNLEITNER, MAX

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 539 421 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistema de medición de absorción modular

5 La invención se refiere a un sistema de medición de absorción modular para medios fluidos que comprende un módulo de detección y un módulo de muestra y en el que el módulo de detección comprende un sistema de detección y el sistema de detección comprende una fuente de radiación electromagnética y un detector cuántico y en el que el módulo de muestra presenta una cámara de muestra y en el que la fuente de radiación está realizada para emitir luz en dirección hacia la cámara de muestra y el detector cuántico está realizado para recibir luz procedente de la cámara de muestra.

10 Los sistemas de medición de absorción se emplean preferentemente en aquellos casos en los que una modificación de la transparencia se puede utilizar para la determinación cuantitativa del contenido. Por ejemplo, se puede determinar de esta manera el contenido de sustancias finas en un líquido. Asimismo, son conocidos sistemas de absorción en los que un material de muestra se introduce en una cámara de muestra y a continuación se evalúa en un dispositivo de medición. Asimismo son conocidas las llamadas tiras de medición en las que están dispuestas una sección de ensayo y generalmente también una sección de referencia, y en las que al producirse el contacto de dichas secciones con un líquido de muestra o generalmente con una muestra física / química tiene lugar una reacción en la sección de realización que resulta en un cambio de color o de la transparencia de la sección de reacción.

20 En los dispositivos conocidos existe además generalmente el problema de que el dispositivo de muestra y el dispositivo de evaluación tienen que orientarse con mucha precisión uno respecto a otro. Incluso pequeñas imprecisiones de orientación pueden conducir a diferencias mayores en el resultado obtenido perjudicando sensiblemente la calidad y la fiabilidad de mediciones repetidas, por ejemplo en el caso de una tarea de supervisión continua.

25 El documento US6,995,348B2 muestra por ejemplo un sistema de detección en el que un material de muestra se hace pasar dentro de un canal delante de una pluralidad de dispositivos de detección ópticos. Cada dispositivo de detección óptico está formado por una fuente de luz y un detector dispuestos en lados opuestos, de tal forma que la luz emitida pasa por el canal y en el lado o puesto es detectada por el detector. Dado que los distintos dispositivos de detección están dispuestos a lo largo de un canal, el dispositivo descrito está realizado por ejemplo para determinar una secuencia de reacción a lo largo del canal. Mediante la disposición de filtros selectivos en frecuencia en la trayectoria de rayos de cada dispositivo de detección es posible sin embargo también un análisis de la muestra en diferentes intervalos espectrales.

35 Dado que el material de muestra pasa dentro del canal por todos los dispositivos de detección no es posible por ejemplo una medición selectiva usando un catalizador o un reactivo añadido, ya que en caso de una medición de este tipo, la muestra queda impurificada por el uso del aditivo y por tanto habitualmente no es posible una medición siguiente en otro intervalo espectral o con otro catalizador.

40 El documento US2007/0102654A1 da a conocer un sensor óptico que comprende un módulo de detección formado por un diodo luminoso y un fotodetector compuestos respectivamente de un material semiconductor orgánico. La luz emitida pasa por el portamuestras y es detectada por el fotodiodo. Además, se describe que se pretende encontrar una alternativa económicamente atractiva a los sensores existentes, lo que se consigue especialmente mediante una estructura integrada. Por integrado se entiende que el sensor se fabrica en un paso de trabajo sin que piezas o componentes del sensor se fabriquen por separado para ensamblarse después formando el sensor. Tanto los OLED como el fotodiodo pueden fabricarse directamente sobre un guíaondas de luz o un material de soporte. El sensor óptico comprende para la medición de una señal de referencia un fotodiodo de referencia de un material semiconductor orgánico, procediendo la señal de referencia del OLED o de un segundo diodo que emite luz. Dicho diodo de referencia es parte de un módulo de referencia que presenta un portamuestras vacío en el que no está dispuesto ningún material de muestra, pero que es atravesado por la luz del mismo diodo de referencia que irradia también la cámara de muestra y el fotodiodo de detección. A través de un guíaondas de luz se conduce luz desde el OLED, a través del portamuestras, al fotodiodo y, dado el caso, se conduce adicionalmente a través del portamuestras vacío. Además, está prevista una pantalla transparente que debe evitar que la luz llegue al fotodetector por otra vía que por la cámara de muestra, evitando de esta manera una falsificación del resultado de medición. Además, el documento da a conocer un procedimiento para la fabricación de un sensor óptico, en el que se consigue una disposición integrada de los fotodiodos y de los OLED, de tal forma que estos se disponen en el módulo de detección, presentando el módulo de detección también el portamuestras.

60 El documento EP1063518A2 da a conocer un dispositivo para el análisis de una muestra de gas mediante absorción de infrarrojo, en el que sobre un soporte común, térmicamente estabilizado, están dispuestos en

cercanía inmediata uno de otro a un lado de la célula de medición un foco y un receptor, con lo que se impide la derivación térmica del foco y del receptor. Para el análisis de una muestra de gas mediante absorción de infrarrojo se sabe que para conseguir una medición lo más exacta posible resulta ventajoso un trayecto de absorción largo dentro de la célula de medición. Además, se han de evitar en mayor medida fluctuaciones de la característica de detección debidas al sistema. Para ello, el foco y el receptor están dispuestos sobre un soporte común, térmicamente estabilizado, en cercanía inmediata uno de otro y a un lado de la cubeta de medición. El soporte es un elemento metálico térmicamente estabilizado, sobre el que está aplicado como calefacción directa adicionalmente un elemento de calefacción y de regulación, por ejemplo un transistor. Además, está previsto un componente IR, por ejemplo un fotodiodo IR en cercanía inmediata al receptor. En el lado de la célula de medición, opuesto a la mirilla de la célula, se encuentra un espejo esférico para guiar de vuelta al fotodiodo la radiación emitida por el foco. Mediante la calefacción directa es posible mantener el soporte y por tanto el foco y el receptor a una temperatura constante de preferentemente 55°C y evitar de esta manera una derivación térmica.

Además, por el estado de la técnica (por ejemplo Y. Mao y A. Krier, Electronics Letters, vol. 32, páginas 479-480, 1996) se dio a conocer un diodo luminoso que en el rango de una longitud de onda 4,2 μm presenta su máxima intensidad de rayos y por tanto se puede emplear preferentemente para la medición de absorción de CO₂.

La invención tiene el objetivo de proporcionar un dispositivo de medición que permita determinar cuantitativamente los ingredientes de una muestra. Además, la invención tiene el objetivo de realizar el dispositivo de detección de forma modular, de tal forma que sea posible una configuración individual en cuanto al número de mediciones que han de ser realizadas simultáneamente y en cuanto a la clase de las mediciones. La configuración del dispositivo de medición debe poder realizarse con la mayor seguridad posible contra errores, con lo que se pretende lograr la mayor precisión de medición posible, especialmente una alta precisión de repetición.

El objetivo de la invención se consigue mediante un sistema de absorción modular según la reivindicación 1.

La realización de la fuente de radiación electromagnética como componente electroluminescente ofrece la ventaja de que los componentes de este tipo se pueden fabricar de forma especialmente sencilla y presentan una vida útil sensiblemente más larga frente a otros componentes. Dado que el sistema de medición de absorción está realizado preferentemente para un solo uso, todos los componentes han de concebirse también con vistas a la eliminación del sistema de medición después del uso. En los dispositivos conocidos, la fuente de radiación electromagnética se forma preferentemente mediante un componente semiconductor orgánico, especialmente mediante un OLED. Sin embargo, de los materiales semiconductores se sabe que por causas tecnológicas tienen una vida útil más corta. Los diodos luminosos orgánicos tienen además la desventaja de que su uso está sujeto a tasas de licencia, lo que resulta desventajoso con vistas a un sistema de absorción lo más económico posible.

Según la invención, el módulo de detección y el módulo de muestra están realizados para la disposición estanca uno sobre otro. De importancia esencial del sistema de absorción según la invención es que existen dos módulos que se pueden fabricar por separado e independientemente uno de otro y complementarse formando un sistema de medición de absorción listo para el uso sólo mediante su disposición uno sobre otro. Para la realización de un sistema de medición de absorción modular, esto resulta especialmente importante, porque de esta manera es posible juntar por ejemplo un módulo de detección universal con un módulo de muestra adaptado específicamente a la muestra que ha de ser ensayada, formando un sistema de medición. Una disposición estanca del módulo de muestra y del módulo de detección uno sobre otro se entiende aquí en el sentido de la estanqueidad con respecto al medio fluido, garantizando la realización del módulo de detección y de muestra, especialmente la de los lados planos orientados uno hacia otro, que mediante la disposición del módulo de detección y de muestra se produce una estanqueización segura y fiable del medio fluido con respecto al entorno.

La realización según la invención ofrece la ventaja adicional de que con módulos estandarizados se puede realizar un sistema de medición de complejidad discrecional y realizado especialmente para las muestras que han de ser ensayadas. Especialmente, el técnico que lo aplica tiene de esta manera la posibilidad de confeccionar el sistema de medición in situ y adaptarlo exactamente al requisito de medición concreto sin tener que llevar una multiplicidad de diferentes sistemas de medición prefabricados. Esta limitación a pocos componentes estándar tiene ventajas muy decisivas también con vistas a los costes de fabricación, ya que los pocos componentes se pueden fabricar en gran escala y por tanto de forma especialmente económica. Según la invención la cámara de muestra está realizada como ahondamiento en un lado plano del módulo de muestra, lo que tiene la ventaja de que esta disposición se puede realizar mediante procedimientos de conformación durante la fabricación del módulo de muestra.

En una variante según las reivindicaciones, en el módulo de muestra existe una estructura de conducción para medios fluidos. Por medios fluidos se entienden todos aquellos materiales que se puedan transportar o mover por

una estructura de conducción, por ejemplo por una disposición de tubo. Están incluidos especialmente todos los medios fluidos y medios gaseosos, teniendo que estar realizado el material del módulo de detección o de muestra para la conducción de estos medios fluidos. Especialmente, la temperatura y las características químicas del medio no deben influir de forma perjudicial en el material del módulo de detección y de muestra.

5 Dado que en las muestras que han de ser comprobadas se puede tratar de materiales peligrosos para la salud, se ha de evitar en todo caso el contacto con el material de la muestra. Por ello, el sistema de medición de absorción preferentemente está realizado de tal forma que la muestra que ha de ser ensayada se conduce desde un punto de emisión, por medio de la estructura de conducción, a la zona de la cámara de muestra y se vuelve a evacuar de esta. Por la estructura modular, la estructura de conducción puede estar realizada ahora de forma selectiva para el material de la muestra que ha de ser transportada, y en particular, es posible adaptar las dimensiones geométricas de la estructura de conducción de manera selectiva a las propiedades características del medio fluido.

15 Según una variante, el sistema de conducción está formado por ahondamientos sustancialmente en forma de ranuras en un lado plano del módulo de muestra. Esto tiene la ventaja muy especial de que la estructura de conducción se puede realizar mediante procedimientos de conformación mecánica. Preferentemente, el módulo de muestra estará realizado como pieza moldeada por inyección, con lo que la estructura de conducción se puede realizar en el paso de procedimiento para la fabricación del módulo de muestra. Especialmente, se puede realizar por tanto de forma económica un módulo de muestra universal sobre el que se dispone el módulo de detección, estando realizado el módulo de detección, dado el caso, de forma específica para el material de la muestra que ha de ser comprobado.

25 Estas variantes ventajosas permiten una fabricación especialmente económica y racional del sistema de medición de absorción modular según la invención. Sin embargo, dado el caso, para la estructuración detallada se pueden emplear pasos de mecanizado adicionales para poder realizar por ejemplo una estructura de conducción especial.

30 El sistema de medición de absorción según la invención está basado en la determinación de una modificación de la transparencia de un medio fluido para poder determinar la parte cuantitativa de una sustancia determinada en el medio. Sin embargo, eventualmente no es posible una determinación directa de un ingrediente, porque la transparencia no cambiará o cambiará sólo insuficientemente, sea cual sea la concentración del ingrediente. Por ello, resulta especialmente ventajoso si en la cámara de muestra está dispuesto un material de reacción. Mediante este material de reacción es posible una determinación indirecta de la presencia cuantitativa de un ingrediente determinado en el medio fluido.

35 El material de reacción puede estar realizado para una medición única, pero también es posible realizar durante una duración de tiempo determinada mediciones continuas. En el primer tipo, el material de reacción se disuelve por el material de la muestra, de modo que se gasta por la medición única. En este caso, la cantidad del material de la muestra se ha de adaptar a la cantidad del material de reacción. Pero el material de reacción también podría estar realizado de tal forma que durante el contacto con el material de la muestra no se disuelva completamente, sino que se disuelva con una tasa constante o hasta alcanzar una concentración condicionada por factores físicos / químicos. Por lo tanto, con una cantidad dosificada correspondientemente de material de reacción es posible una medición durante un período de tiempo más largo.

45 En dispositivos conocidos, un material de reacción tenía que introducirse generalmente en forma líquida en la cámara de reacción por medio de un sistema de transporte activo. Sin embargo, los medios transportadores, tales como bombas o válvulas, activos en el ámbito de la microfluidica siguen siendo críticos en cuanto a su tendencia a los fallos. Por lo tanto, resulta especialmente ventajosa una variante según las reivindicaciones, en la que el material de reacción está liofilizado, ya que de esta manera no se requiere ninguna microfluidica activa. El material de reacción liofilizado se dispone en la cámara de muestra y después esta se cierra de forma estanca. Antes de realizar la medición, se retira dicho cierre y el módulo de muestra se dispone en el módulo de detección, con lo que queda listo para el uso el sistema de medición de absorción modular según la invención.

55 Mediante la disposición de un material de reacción en la cámara de muestra se realiza una determinación cuantitativa indirecta de una sustancia en el medio fluido, ya que según las reivindicaciones, el material de reacción está realizado para la interacción física-química con un ingrediente del medio fluido. Por ejemplo, el material de reacción puede liberar al medio fluido una sustancia que interaccione con un ingrediente produciendo un cambio de la transparencia del medio fluido. Para ello, el experto conoce otras posibilidades para iniciar mediante un material de reacción una reacción física-química de tal forma que se produzca un cambio de la transparencia de un medio fluido.

60 La fuente de radiación electromagnética emite luz en dirección hacia la cámara de muestra que es recibida por un

- 5 detector cuántico. Dado el caso, el guiado de luz del medio fluido no es suficiente para transmitir la luz conducida a la cámara de muestra de tal forma que pueda ser recibida por el detector cuántico. Por ello resulta particularmente ventajosa una variante en la que en la cámara de muestra está dispuesto un dispositivo de guiado de luz. Dicho dispositivo de guiado de luz desvía la luz irradiada a la cámara de muestra de manera selectiva, especialmente en la dirección de la extensión longitudinal de la cámara de muestra o de un material de reacción dispuesto eventualmente. En el extremo opuesto de la cámara de muestra, la luz debilitada eventualmente es desviada por el dispositivo de guiado de luz desde la cámara de muestra en dirección hacia el detector cuántico. Dicho dispositivo de guiado de luz puede estar formado por ejemplo por reflectores ópticos o dispositivos de difracción.
- 10 Una variante particularmente ventajosa se obtiene si el lado plano del módulo de detección y/o el lado plano del módulo de muestra presentan una capa adhesiva. Dado que según la invención el módulo de detección y el módulo de muestra están dispuestos uno sobre otro, esta realización ofrece la ventaja de que al juntar los lados planos se establece una unión adhesiva y por tanto los dos módulos se juntan formando el sistema de medición de absorción según la invención. Dado el caso, la capa adhesiva está realizada de tal forma que queda formada una unión inseparable de los dos módulos al juntarlos. La capa adhesiva puede estar formada por ejemplo por un agente adherente como un adhesivo. Sin embargo, también es posible tratar los lados planos mediante un disolvente de tal forma que por el cambio estructural se produzca una fusión local de los materiales al disponer los módulos.
- 15 Dado que, preferentemente, el módulo de detección o de muestra está hecho de una materia sintética, según una variante también es posible disponer los módulos uno sobre otro mediante un procedimiento de adherencia. Para ello, las superficies de contacto se tratan térmicamente sin usar un agente adherente, de tal forma que se produce una fusión microscópica de materiales. De forma no exhaustiva, el experto conoce entre otras la adherencia por ultrasonido y por láser.
- 20 Sin embargo, también es posible realizar el módulo de detección en forma de lámina, de modo que este pueda disponerse sobre el módulo de muestra de manera similar a una lámina adhesiva.
- 25 Resulta ventajosa una realización en la que el detector cuántico está realizado como componente semiconductor, ya que los componentes semiconductores se pueden adaptar especialmente bien al intervalo espectral que ha de ser detectado. También es posible realizar componentes semiconductores como componentes activos, es decir que al actuar una radiación electromagnética suministran por ejemplo de forma activa una señal eléctrica de salida. En una variante, los componentes semiconductores también pueden estar formados por semiconductores orgánicos. Los semiconductores de un material semiconductor orgánico han ido ganando importancia recientemente, porque para la fabricación de estos componentes no se requieren procesos con un alto consumo energético como por ejemplo cámaras de alto vacío a temperatura elevada y, por tanto, los componentes se pueden fabricar de forma más económica y respetuosa con el medio ambiente. Especialmente, este tipo de materiales resultan adecuados para el uso en procedimientos de impresión con los que se pueden fabricar de forma especialmente racional componentes semiconductores.
- 30 Resulta especialmente ventajosa una variante según las reivindicaciones en la que el componente semiconductor está realizado como componente semiconductor orgánico. El sistema de medición de absorción según la invención está realizado preferentemente para un solo uso y debe ser eliminado después del uso. Además, en este tipo de dispositivos de un solo uso, la atención principal se centra en los costes unitarios. Los semiconductores orgánicos tienen la ventaja decisiva de que por una parte se pueden fabricar de forma muy económica, por ejemplo mediante un procedimiento de impresión y, por otra parte, la eliminación no conlleva un gasto superior al promedio para el cumplimiento de directivas medioambientales. Mediante procedimientos conocidos como por ejemplo la impresión por chorro de tinta, la serigrafía, la impresión por plantilla o la tampografía, el componente semiconductor se puede realizar sin pasos de fabricación complicados. Especialmente, no se requieren procesos a alta temperatura o alto vacío como en la fabricación de semiconductores inorgánicos. Por lo tanto, es posible una fabricación especialmente económica y la eliminación no conlleva problemas medioambientales, siendo ambas particularmente ventajosas para el sistema de medición de absorción de un solo uso.
- 35 Una variante particularmente ventajosa se consigue si la fuente de radiación y/o el detector cuántico están impresos en el primer lado plano del módulo de detección. Los componentes que pueden aplicarse mediante procedimientos de impresión se pueden fabricar de manera especialmente sencilla y económica, siendo posible especialmente también una disposición después de la fabricación del módulo de detección. Por ejemplo, el módulo de detección prefabricado se inserta en una disposición de impresión que a continuación imprime la fuente de radiación y/o el detector cuántico. Como procedimientos de impresión resultan adecuadas por ejemplo la serigrafía, la impresión por chorro de tinta o la tampografía, conociendo el experto otros procedimientos para imprimir este tipo de componentes.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

La determinación de la modificación de la transparencia en un medio fluido no se limita sólo al intervalo óptico visible, sino que comprende el intervalo óptico total. Además, por ejemplo para aumentar la precisión de medición resulta ventajoso si un cambio de transparencia se puede determinar en más de un intervalo espectral. Por lo tanto, según las reivindicaciones, la fuente de radiación está realizada para la emisión controlable de radiación electromagnética en al menos dos intervalos espectrales, abarcando el intervalo espectral que se puede cubrir especialmente el intervalo óptico completo. Mediante la realización según las reivindicaciones es posible ahora realizar una medición en un primer intervalo espectral para controlar la fuente de radiación de tal forma que emita luz en otro intervalo espectral en el que se repite la medición. En una variante, la fuente de radiación también podría estar realizada de tal forma que pueda emitir simultáneamente los al menos dos intervalos espectrales. El detector cuántico es fotosensitivo en todo caso en los intervalos espectrales en los que la fuente de radiación puede emitir luz.

Según una variante, el módulo de detección está realizado de forma transparente al menos por secciones. Dado que el sistema de detección está dispuesto preferentemente en el segundo lado plano del módulo de detección y, por tanto, la fuente de radiación emite su luz a través del módulo de detección en dirección hacia la cámara de muestra siendo recibida por el detector cuántico desde la dirección de la cámara de muestra, según las reivindicaciones el módulo de detección está realizado de forma transparente en las secciones en las que tiene que pasar luz. Esto puede estar realizado por ejemplo de tal forma que un material conductor de luz se dispone durante la fabricación del módulo de detección en las secciones relevantes y después queda sujeto y fijado por el material del módulo de detección que lo circunda. Por ejemplo, el material circundante puede estar realizado de forma transparente, lo que tiene la ventaja de que se evitan en gran medida la dispersión de luz ajena a la cámara de muestra y por tanto una falsificación del resultado de medición.

Mediante la realización según las reivindicaciones, en la que la estructura de conducción presenta al menos uno del grupo conducto colectivo, ramificación de conducto, canal de transporte, sección de aplicación, queda garantizado que se produce una conducción fiable del medio fluido en el sistema de medición de absorción. Especialmente con vistas a una estructura modular y un ensanchamiento modular, esta realización resulta ventajosa además porque los módulos realizados de forma modular se pueden enlazar discrecionalmente y por la estructura de conducción realizada según las reivindicaciones se produce una distribución fiable del medio fluido.

Con vistas a un uso continuo y especialmente a un bajo mantenimiento resulta ventajosa una forma de realización en la que la estructura de conducción presenta un dispositivo de acoplamiento. De esta manera, el sistema de medición de absorción según la invención se puede acoplar de forma sencilla y rápida a un dispositivo de medición existente para realizar la medición y desacoplarse de este una vez realizada la medición o alcanzada la duración de funcionamiento admisible y sustituirse por un sistema de medición de absorción nuevo o actualizado.

Para el guiado selectivo de la luz de la fuente de radiación a la cámara de muestra o para el guiado de la luz de la cámara de muestra en dirección hacia el detector cuántico resulta ventajosa una forma de realización en la que el módulo de detección presenta un dispositivo de guiado de luz. Dicho dispositivo de guiado de luz está realizado preferentemente de tal forma que al disponer el módulo de detección en el módulo de muestra interviene en la cámara de muestra y de esta manera se pueden establecer de forma selectiva el punto de salida y por tanto la dirección de radiación de la luz. De esta manera, es posible especialmente una iluminación especialmente buena de la dirección longitudinal de la cámara de muestra. Además, es posible también una detección y transmisión especialmente buenas de la luz desde la cámara de muestra hasta el detector cuántico.

En los dispositivos de medición conocidos existía generalmente el problema de que el dispositivo de medición y el dispositivo de evaluación tenían que orientarse uno respecto a otro, lo que siempre constituía una fuente de error. En una variante especialmente ventajosa, el módulo de muestra y/o el módulo de detección presentan un dispositivo de alojamiento por unión forzada y/o por unión geométrica. Mediante este dispositivo de alojamiento queda garantizado que en caso de la disposición del módulo de detección en el módulo de muestra queda realizada una orientación correcta, especialmente que el sistema de detección queda orientado exactamente en relación con la cámara de muestra. Esta variante garantiza por tanto especialmente que también en caso de mediciones repetidas se reducen sustancialmente las desviaciones a causa de imprecisiones al posicionar el dispositivo de medición en el módulo de muestra y por tanto no influyen en medida sustancial en el resultado de medición.

Para la mejor comprensión de la invención, esta se describe en detalle con la ayuda de las siguientes figuras.

Muestran respectivamente en una representación simplificada de forma muy esquemática:

la figura 1, muestra el sistema de medición de absorción modular según la invención en el estado dispuesto;
 la figura 2, muestra una sección a través del sistema de medición de absorción según la invención;
 la figura 3, muestra una vista en planta desde arriba de los lados planos del módulo de detección y del módulo de muestra;
 5 las figuras 4 a) y b) muestran formas de realización posibles de un guiado de luz a través de la cámara de muestra del sistema de medición de absorción;
 las figuras 5 a), b) y c) muestran otras formas de realización posibles del sistema de medición de absorción modular.

10 Introduciendo, cabe mencionar que en las diferentes formas de realización descritas, las mismas piezas llevan los mismos signos de referencia o las mismas denominaciones de componente, pudiendo transmitirse las indicaciones contenidas en la descripción completa de forma análoga a las mismas piezas con los mismos signos de referencia o las mismas denominaciones de componentes. Además, las indicaciones de posición elegidas en la descripción como por ejemplo arriba, abajo, lateralmente etc. se refieren a la figura descrita directamente y representada y en caso de un cambio de posición se pueden transmitir de forma análoga a la nueva posición. Además, también características individuales o combinaciones de características de los diferentes ejemplos de realización representados y descritos pueden constituir por sí mismas soluciones independientes de la invención o según la invención.

20 Todas las indicaciones relativas a intervalos de valores en la presente descripción se entienden de tal forma que incluyen todos y cualquiera de los intervalos parciales de los mismos, por ejemplo, la indicación 1 a 10 se entiende de tal forma que están incluidos todos los intervalos parciales partiendo del límite inferior 1 y del límite superior 10, es decir, todos los intervalos parciales comenzando en un límite inferior de 1 o superior y finalizando en un límite superior de 10 o inferior, por ejemplo de 1 a 1,7 o de 3,2 a 8,1 o de 5,5 a 10.

25 La figura 1 muestra una representación en perspectiva del sistema de medición de absorción 1 según la invención, estando dispuestos uno encima de otro el módulo de detección 2 y el módulo de muestra 3. En el segundo lado plano 4 está dispuesto el sistema de detección 5, estando preferentemente impreso. En el lado plano 11 del módulo de muestra 3 están dispuestos dispositivos de acoplamiento 6, a través de los que es posible la entrega del medio fluido a la estructura de conducción 12 del sistema de medición de absorción y la recepción del medio después de la evaluación. Los dispositivos de acoplamiento 6 están realizados de tal forma que es posible una integración muy sencilla y rápida del sistema de medición de absorción 1 según la invención en un dispositivo de ensayo. Especialmente, el sistema de medición de absorción está realizado para un solo uso, de modo que al cabo de un tiempo de funcionamiento determinado durante el que se realizaron mediciones continuamente debe ser sustituido. Para el contacto eléctrico del sistema de detección 5 normalmente está dispuesta además una conexión de contacto eléctrico 7. El sistema de detección 5 presenta una fuente de radiación 8 para radiación electromagnética y un detector cuántico 9 electromagnético. Según la invención, la fuente de radiación 8 está formada por un componente electroluminescente que ofrece la ventaja de una fabricación muy económica y en particular se puede adaptar muy bien a la realización de la fuente de radiación. El detector cuántico 9 está formado preferentemente por un componente semiconductor orgánico, por ejemplo por un fotodetector. El detector cuántico es fotosensitivo al menos en el intervalo espectral en el que la fuente de radiación emite su luz.

Según la invención, el módulo de detección 2 y el módulo de muestra 3 se disponen uno sobre otro, y sólo mediante esta disposición se produce un contacto de la estructura de conducción con la cámara de muestra. La disposición está realizada de tal forma que se evita eficazmente la salida del medio fluido. Por ejemplo, el módulo de detección 2 puede estar realizado en forma de lámina que se dispone sobre el módulo de muestra 3 mediante un procedimiento de adherencia. La figura 2 muestra una sección a través del sistema de medición de absorción 1 modular según la invención. Se puede ver claramente que el módulo de detección 2 está dispuesto con su primer lado plano 10 sobre el lado plano 11 del módulo de muestra 3, garantizando la disposición una unión estanca al líquido del módulo de detección 2 y del módulo de muestra 3, evitando especialmente la salida del medio fluido de la estructura de conducción 12 al entorno. La estructura de conducción 12 está realizada de tal forma que transmite dentro del módulo de muestra 3 un medio fluido emitido a través del dispositivo de acoplamiento o de una zona de aplicación 6, de tal forma que en una sección de entrega o de recepción 13 se entrega a la cámara de muestra 14 o es recibido por esta. Dado el caso, en la cámara de muestra 14 está dispuesto además un material de reacción 15 alrededor del que circula el medio fluido, por lo que se produce una reacción física-química con sustancias en el medio fluido. Dado el caso, el material de reacción 15 puede emitir también sustancias al medio fluido que igualmente reaccionen a su vez con ingredientes. La fuente de radiación 8 emite luz 16 en dirección hacia la cámara de muestra 14, por lo que, dado el caso, en la cámara de muestra 8 se produce una atenuación de la intensidad de la luz. La luz 17 que retorna es detectada por el detector cuántico 9 y, preferentemente, convertida por este en una señal de salida eléctrica. La señal de salida eléctrica es evaluada por un dispositivo de evaluación de tal forma que una atenuación permita sacar conclusiones sobre la cantidad de un ingrediente en el medio fluido.

- El medio fluido se remite a la estructura de conducción 12 por ejemplo en la sección de aplicación 6, circula por la estructura de conducción 12 hacia la cámara de muestra 14, pasa por la cámara de muestra, durante lo que, dado el caso, se produce una reacción con el material de reacción 15, vuelve a salir de la cámara de muestra y es conducido a través de la estructura de conducción 12 hasta la sección de aplicación 6 desde la que se evacua por ejemplo a un recipiente de recogida. Mediante esta disposición, el sistema de medición de absorción según la invención está realizado para la detección continua de los valores de absorción y, por tanto, para la determinación cuantitativa de un ingrediente en el medio fluido.
- La figura 3 muestra el sistema de medición de absorción modular abierto con una vista en planta desde arriba del primer lado plano 10 del módulo de detección 2 y del lado plano 11 del módulo de muestra 3. La estructura de conducción 12 presenta una sección de entrega o de recepción 13 con la que queda garantizada una transmisión o recepción con una circulación ventajosa del medio fluido desde el dispositivo de acoplamiento o la sección de aplicación 6, a través de la estructura de conducción 12, hasta o desde la cámara de muestra 14. El módulo de detección 2 y módulo de muestra 3 también están realizados con tal construcción que mediante la disposición de los dos módulos uno sobre el otro, el sistema de detección 5 se dispone exactamente encima de la cámara de muestra 14. Para ello, en el módulo de muestra 3 puede estar dispuesta una pluralidad de ayudas de posicionamiento 18 que garanticen por ejemplo un guiado por unión geométrica y una orientación exacta del módulo de detección 2 con respecto al módulo de muestra 3. Además, preferentemente, en el primer lado plano 10 del módulo de detección 2 o en el lado plano 11 del módulo de muestra 3 está dispuesta una capa adhesiva, de modo que al disponer los módulos uno sobre otro, a causa del efecto adhesivo se produce una unión difícilmente separable o inseparable y, en especial, se produce una estanqueización de la estructura de conducción 12 y de la cámara de muestra 14 frente al entorno. De esta manera, por ejemplo, es posible fabricar el módulo de detección 2 y el módulo de muestra 3 por separado y facilitarlos también por separado al usuario, estando la capa adhesiva eventualmente cubierta con una lámina de protección. Sólo a la hora del uso efectivo se retiran las láminas de protección y los módulos de disponen uno sobre otro quedando formado un sistema de medición de absorción listo para el uso. El recubrimiento con una lámina de protección ofrece la ventaja adicional de que un material de muestra 15 dentro de la cámara de muestra 14, así como el sistema de conducción 12, quedan protegidos eficazmente contra influjos ambientales, de modo que por los influjos ambientales no se puede producir ningún cambio del material de muestra que influya o falsifique la medición. Pero esta forma de realización ofrece también la ventaja de que con un módulo de detección 2 universal y una pluralidad de diferentes módulos de muestra 3, especialmente diferentes en cuanto al material de muestra 15, es posible realizar una multiplicidad de sistemas de medición de absorción específicos.
- Sin embargo, además de la unión adhesiva descrita de los dos módulos 2, 3 es posible también una realización en la que por ejemplo las ayudas de posicionamiento 18 están realizadas de tal forma que garantizan una disposición de los módulos por unión forzada. Por ejemplo, las ayudas de posicionamiento 18 pueden presentar uniones de retención que al disponer el módulo de detección 2 en el módulo de muestra 3 encajan automáticamente enclavando la disposición de manera estanca.
- Las figuras 4a y 4b muestran realizaciones posibles del guiado de luz a través de la cámara de muestra. En la figura 4a, en las cámaras de muestra 14 están dispuestos elementos de guiado de luz 19 que puede estar formados por ejemplo por espejos de miniatura. Sin embargo, en una variante también es posible que la pared de la cámara de muestra 14 esté realizada, por ejemplo mediante un tratamiento superficial, de tal forma que se consiga un guiado de luz. Los elementos de guiado de luz 19 tienen la ventaja de que la luz 16 incidente se desvía en dirección hacia la cámara de muestra, especialmente en la dirección de la extensión longitudinal de la cámara de muestra. La luz 17 eventualmente atenuada es desviada por el elemento de guiado de luz 19 adicional, a su vez en la dirección del detector cuántico 9.
- La figura 4b muestra otra forma de realización de un guiado de luz a la cámara de muestra. En el módulo de detección 2, respectivamente en la zona de la fuente de radiación 8 y del detector cuántico 9, está realizado un guíaondas de luz 20. En la representación, los guíaondas de luz 20 sobresalen del primer lado plano 10 del módulo de detección 2, en particular, sobresalen al interior de la cámara de muestra 14. Las superficies de salida 21 de los guíaondas de luz pueden estar realizados por ejemplo de tal forma que a causa de efectos de difracción se produzca un guiado de luz a la cámara de muestra 14. Las dimensiones de los guíaondas de luz 20 en relación con la sección de entrega o de recepción 13 están elegidas de tal forma que no se produce ninguna reducción de la sección transversal con respecto a la circulación del medio fluido.
- La figura 5a muestra otra realización del sistema de medición de absorción según la invención en el que una pluralidad de cámaras de muestra 14 están dispuestas unas al lado de otras en el módulo de muestra. El módulo de muestra 3 presenta una pluralidad de ramificaciones y estructuras de conducción 12 para transportar o evacuar

el medio fluido del dispositivo de acoplamiento o de la sección de aplicación 6 a las distintas cámaras de muestra 14. Esta realización ofrece la ventaja muy decisiva de que con un sistema de medición de absorción se pueden realizar simultáneamente una pluralidad de distintos ensayos, siendo transportada la muestra que ha de ser ensayada, a través de una sección de aplicación y del sistema de conducción, a las distintas zonas de ensayo o cámaras de muestra. Esta realización se puede ampliar discrecionalmente, por ejemplo se puede realizar de esta manera un sistema de medición de absorción para el análisis de agua, capaz de determinar de forma continua y simultánea setenta valores de muestra diferentes.

Para determinar un valor de referencia y por tanto para calibrar el sistema de medición de absorción es posible por ejemplo también que en la estructura de conducción exista un canal de referencia que sea atravesado por el medio fluido, pero en el que no se produzca ninguna reacción con el material de reacción. Esta atenuación básica del rayo de luz que pasa se utiliza como valor de referencia para la medida de la atenuación en las demás cámaras de muestra, por lo que se puede determinar de forma continua y especialmente durante mediciones en curso un valor de referencia para la atenuación básica actual. Especialmente, se puede determinar por tanto un cambio de la atenuación básica que en caso de no detectarse conduciría a una falsificación del resultado.

La figura 5b muestra otra realización del sistema de medición de absorción según la invención que se concibió especialmente con vistas a una estructura modular. La estructura de conducción 12 está realizada de tal forma que el acceso 22 hacia un conducto de distribución 25 de la estructura de conducción 12 está dispuesto en una superficie lateral 23 del módulo de muestra 3. La disposición de la cámara de muestra 14 y del sistema de detección 5 corresponde a las de las realizaciones descritas anteriormente. Un módulo de medición 24 realizado de esta manera se puede disponer prácticamente en una cantidad discrecional uno al lado de otro, estando realizados los accesos o conexiones 22 de tal forma que disponiendo otro módulo de medición 24 queda realizada una unión estanca. Dado el caso, la conexión también podría estar realizada de tal forma que la estructura de conducción 12 esté cerrada de forma estanca hacia fuera y sólo mediante la disposición de otro módulo de medición se establezca la unión. Igualmente, es posible que en la superficie lateral 23 esté aplicado un agente adherente que por ejemplo esté cubierto por una lámina de protección. En caso de disponer otro módulo de medición se retira la lámina protectora y por tanto queda libre el acceso o la conexión 22 hacia la estructura de conducción 12 y los módulos de medición se unen entre ellos mediante una unión adhesiva. Para la alimentación o la evacuación del medio fluido se puede disponer por ejemplo en un punto discrecional un módulo de alimentación que permita la entrega o la recepción del medio fluido a o de la estructura de conducción.

La figura 5c muestra otra realización posible del sistema de medición de absorción 1 según la invención en la que el módulo de detección 2 está realizado en forma de lámina y se dispone sobre el módulo de muestra 3 o se une a este. En el módulo de muestra 3 existen varias cámaras de muestra 14 que a través de una estructura de conducción 12 están conectadas a un dispositivo de acoplamiento o a una sección de aplicación 6. Dado el caso, en las cámaras de muestra 14 puede estar presente además un material de reacción. Dado el caso, en el lado plano 11 del módulo de muestra 3 puede estar dispuesta una lámina de protección que cierre las cámaras de muestra 14, la estructura de conducción 12 así como la sección de aplicación 6 frente a influjos ambientales y por tanto mantiene hasta el uso previsto las condiciones de fabricación relativas a la pureza y la atmósfera de protección.

Según la invención, el sistema de detección 5 comprende una fuente de radiación electromagnética realizada como componente electroluminescente. Según una variante ventajosa, el detector cuántico está realizado como componente semiconductor, resultando preferible una realización como componente semiconductor orgánico, lo que permite de manera especialmente ventajosa una impresión en una capa de soporte. En particular, los componentes semiconductores orgánicos y los componentes electroluminescentes orgánicos tienen la ventaja especial de que son flexibles, especialmente son deformables con recuperación elástica. Por lo tanto, el sistema de detección 5 se puede imprimir en una capa de soporte flexible, de superficie plana, por ejemplo un material de lámina 26, mediante un procedimiento de impresión conocido como la impresión por chorro de tinta, la serigrafía, la tampografía, conociendo el experto otros procedimientos de impresión posibles. En cuanto a sus propiedades mecánicas, la lámina está realizada de tal forma que presenta una resistencia suficiente para poder soportar de manera fiable los sistemas de detección 5, y que además durante el uso previsto, especialmente durante el contacto con los medios fluidos, exista una resistencia mecánica suficiente y una estabilidad química suficiente. Por lo tanto, el módulo de muestra 3 se puede fabricar como llamada mercancía al metro, estando aplicados en el segundo lado plano 4 de forma continua y a una distancia entre ellos sistemas de detección 5. Dado que el material de lámina 25 y los sistemas de detección 5 están realizados de forma flexible, la lámina se puede enrollar y preparar como mercancía en rollo 27 para su utilización. Preferentemente, en el primer lado plano 10 está aplicada una capa adhesiva que está cubierta por una lámina de protección. Antes de la disposición del módulo de detección 2 sobre el módulo de muestra 3, se determina la sección necesaria del módulo de muestra y se separa de la mercancía en rollo 27, especialmente cortando. Retirando la lámina de protección del primera lado plano 10

5 del módulo de detección 2 y del lado plano 11 del módulo de muestra 3, los dos módulos se pueden disponer uno sobre otro, garantizando mediante posibles ayudas de posicionamiento existentes una orientación exacta de los sistemas de detección 5 encima de las cámaras de muestra 14. En particular, mediante esta disposición se estanqueiza la estructura de conducción 12 y las cámaras de muestra 14 frente al entorno produciendo de esta manera un sistema cerrado.

10 Por lo tanto, esta realización tiene la ventaja muy particular de que un módulo de detección 2 fabricado de forma universal que existe especialmente de forma no confeccionada, como mercancía en rollo 27, se puede usar para una multiplicidad de módulos de muestras 3 realizados de diferentes maneras. La realización del módulo de detección 2 como lámina con sistemas de detección 5 impresos ofrece además la ventaja especial de que se puede fabricar de forma especialmente económica y racional y especialmente conlleva en comparación con los dispositivos conocidos una problemática significativamente menor en cuanto al impacto medioambiental a la hora de la fabricación y la eliminación. También con respecto al manejo in situ por el usuario, la realización ofrece la ventaja de que para cada uso específico se puede fabricar un sistema de medición de absorción 1 adaptado a forma óptima, sin tener que llevar una multiplicidad de sistemas de medición confeccionados de diferentes maneras. Después de disponer el módulo de detección 2 en el módulo de muestra 3, los distintos sistemas de detección 5 se conectan a un dispositivo de evaluación a través de dispositivos de conexión que igualmente han sido impresos preferentemente.

20 La realización del módulo de detección 2 como mercancía en rollo 27 evidentemente también se puede aplicar para todas las realizaciones descritas anteriormente. Además, como ya se ha descrito anteriormente, también es posible la disposición o unión del módulo de detección 2 con el módulo de muestra 3 mediante procedimientos sin adhesivos, por ejemplo un procedimiento por adherencia que ya se ha mencionado. Están incluidos también todos aquellos procedimientos conocidos por el experto para la unión de un material de lámina con un cuerpo base.

25 Los ejemplos de realización muestran posibles variantes de realización del sistema de medición de absorción modular, y a este respecto cabe mencionar que la invención no está limitada a las variantes de realización representadas especialmente, sino que más bien son posibles también diversas combinaciones entre las distintas variantes de realización y esta posibilidad de variación sobre la base de la teoría para la actuación técnica por la presente invención está dentro de la pericia del experto activo en este ámbito técnico. Por lo tanto, también están dentro del alcance de protección son posibles todas las variantes de realización posibles mediante combinaciones de distintos detalles de la variante de realización representada y descrita.

35 En las figuras 4 y 5 está representada otra forma de realización eventualmente independiente del sistema de medición de absorción modular, en la que a su vez para las mismas piezas se usan los mismos signos de referencia o denominaciones de componentes que en las figuras 1 a 3 anteriores. Para evitar repeticiones innecesarias se hace referencia a la descripción detallada en las figuras 1 a 3 anteriores.

40 Finalmente, cabe mencionar que para una mejor comprensión de la estructura del sistema de medición de absorción modular, este o sus componentes se han representado en parte no a escala y/o a escala aumentada y/o a escala reducida.

El objetivo en que están basadas las soluciones independientes según la invención se desprende de la descripción.

45 Especialmente, las distintas formas de realización representadas en las figuras 1 a 5 pueden constituir el objeto de soluciones independientes según la invención. Los correspondientes objetivos y soluciones según la invención se desprenden de las descripciones detalladas de dichas figuras.

Lista de signos de referencia

- 50 1 Sistema de medición de absorción
2 Módulo de detección
3 Módulo de muestra
4 Segundo lado plano
55 5 Sistema de detección

- 60 6 Dispositivo de acoplamiento, sección de aplicación
7 Contacto, conexión
8 Fuente de radiación electromagnética
9 Detector cuántico
10 Primer lado plano

- 11 Lado plano
- 12 Estructura de conducción
- 13 Sección de entrega o de recepción
- 5 14 Cámara de muestra
- 15 Material de reacción

- 16 Luz irradiada
- 17 Luz que retorna
- 10 18 Ayudas de posicionamiento
- 19 Elemento de guiado de luz
- 20 Guíaondas de luz

- 21 Superficies de salida
- 15 22 Acceso, conexión
- 23 Superficie lateral
- 24 Módulo de medición
- 25 Conducto de distribución

- 20 26 Lámina
- 27 Rollo

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Sistema de medición de absorción modular (1) para medios fluidos que comprende un módulo de detección (2) y un módulo de muestra (3) y en el que el módulo de detección (2) comprende un sistema de detección (5) y el sistema de detección (5) comprende una fuente de radiación electromagnética (8) y un detector cuántico (9), y en el que el módulo de muestra (3) presenta una cámara de muestra (14), y en el que la fuente de radiación (8) realizada como componente electroluminescente está realizada para emitir luz en dirección hacia la cámara de muestra (14) y el detector cuántico (9) está realizado para recibir luz procedente de la cámara de muestra (14), **caracterizado porque** el módulo de detección (2) y el módulo de muestra (3) son respectivamente módulos fabricados por separado e independientemente entre ellos y están realizados para la disposición estanca con respecto al medio fluido y porque la cámara de muestra (14) está realizada como ahondamiento en un lado plano (11) del módulo de muestra (3).
- 10 2.-Sistema de medición de absorción modular según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el módulo de muestra (3) presenta una estructura de conducción (12) para medios fluidos.
- 15 3.-Sistema de medición de absorción modular según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la estructura de conducción (12) está formada por ahondamientos sustancialmente en forma de ranuras en el lado plano (11) del módulo de muestra (3).
- 20 4.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la cámara de muestra (14) está dispuesto un material de reacción (15).
- 25 5.-Sistema de medición de absorción modular según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el material de reacción (15) está realizado de forma liofilizada.
- 30 6.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado porque** el material de reacción (15) está realizado para la interacción física/química con un ingrediente del medio fluido.
- 35 7.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en la cámara de muestra (14) está dispuesto un dispositivo de guiado de luz (19).
- 8.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** un primer lado plano (10) del módulo de detección (2) y/o el lado plano (11) del módulo de muestra (3) presenta una capa adhesiva.
- 40 9.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el detector cuántico (9) está realizado como componente semiconductor.
- 45 10.-Sistema de medición de absorción modular según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el componente semiconductor está realizado como componente semiconductor orgánico.
- 50 11.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la fuente de radiación (8) y/o el detector cuántico (9) están impresos en un segundo lado plano (4) del módulo de detección (2).
- 55 12.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la fuente de radiación (8) está realizada de forma controlable para la emisión de radiación electromagnética en al menos dos intervalos espectrales.
- 60 13.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el módulo de detección (2) está realizado de forma transparente al menos por secciones.
- 65 14.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 2 a 13, **caracterizado porque** la estructura de conducción presenta al menos uno del grupo conducto colector, ramificación de conducto, canal de transporte, sección de aplicación.
- 70 15.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 2 a 14, **caracterizado porque** la estructura de conducción (12) presenta un dispositivo de acoplamiento (6).
- 75 16.-Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** el

módulo de detección (3) presenta un dispositivo de guiado de luz (20).

5 **17.-**Sistema de medición de absorción modular según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** el módulo de muestra (3) y/o el módulo de detección (2) presentan un dispositivo de recepción por unión forzada y/o por unión geométrica.

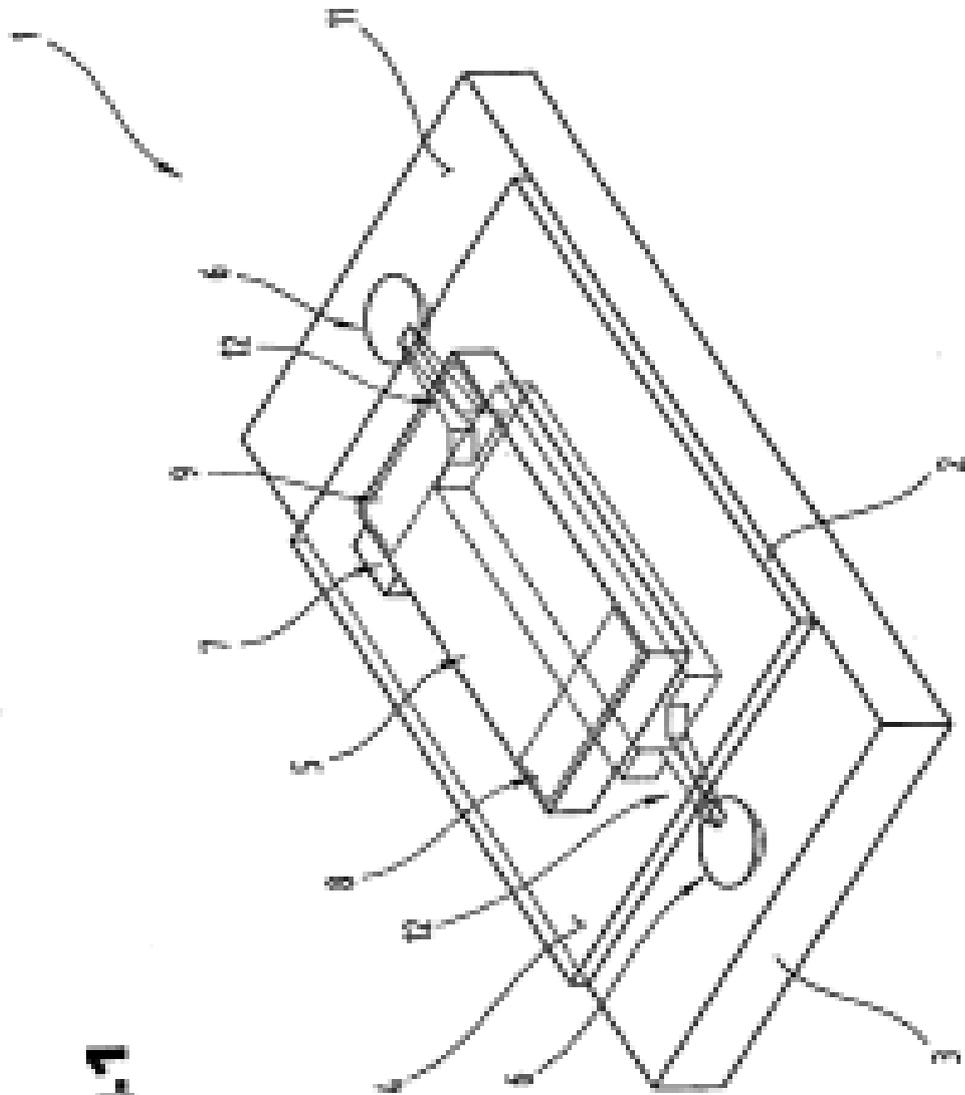
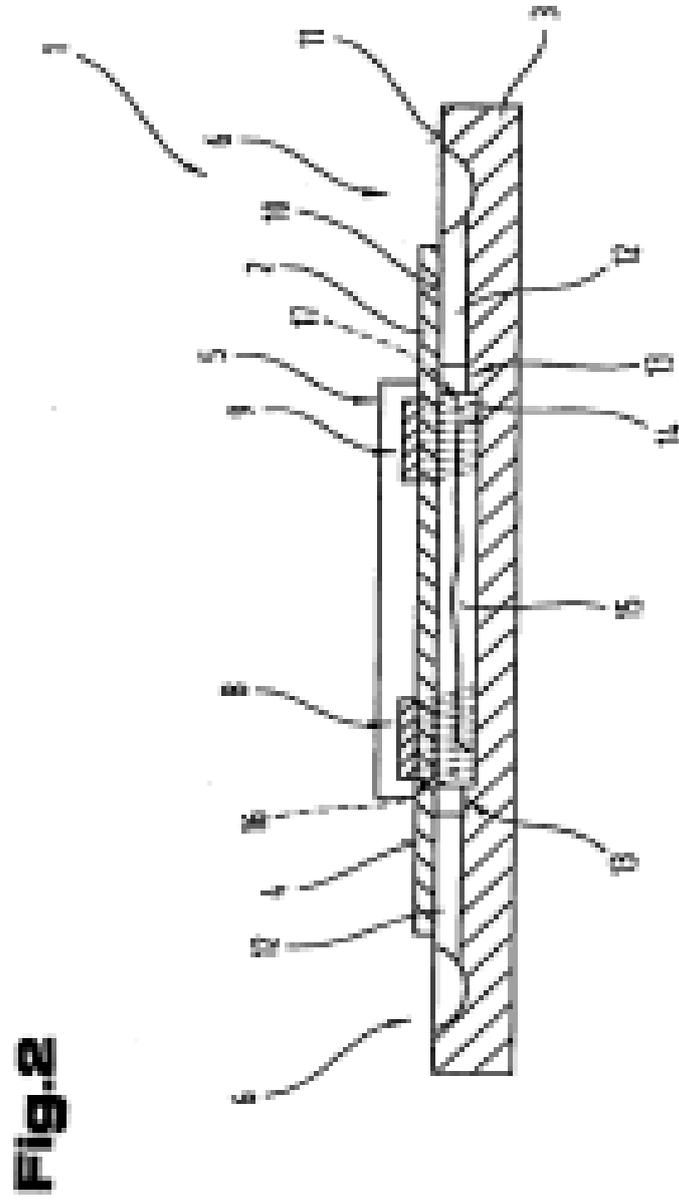


Fig. 1



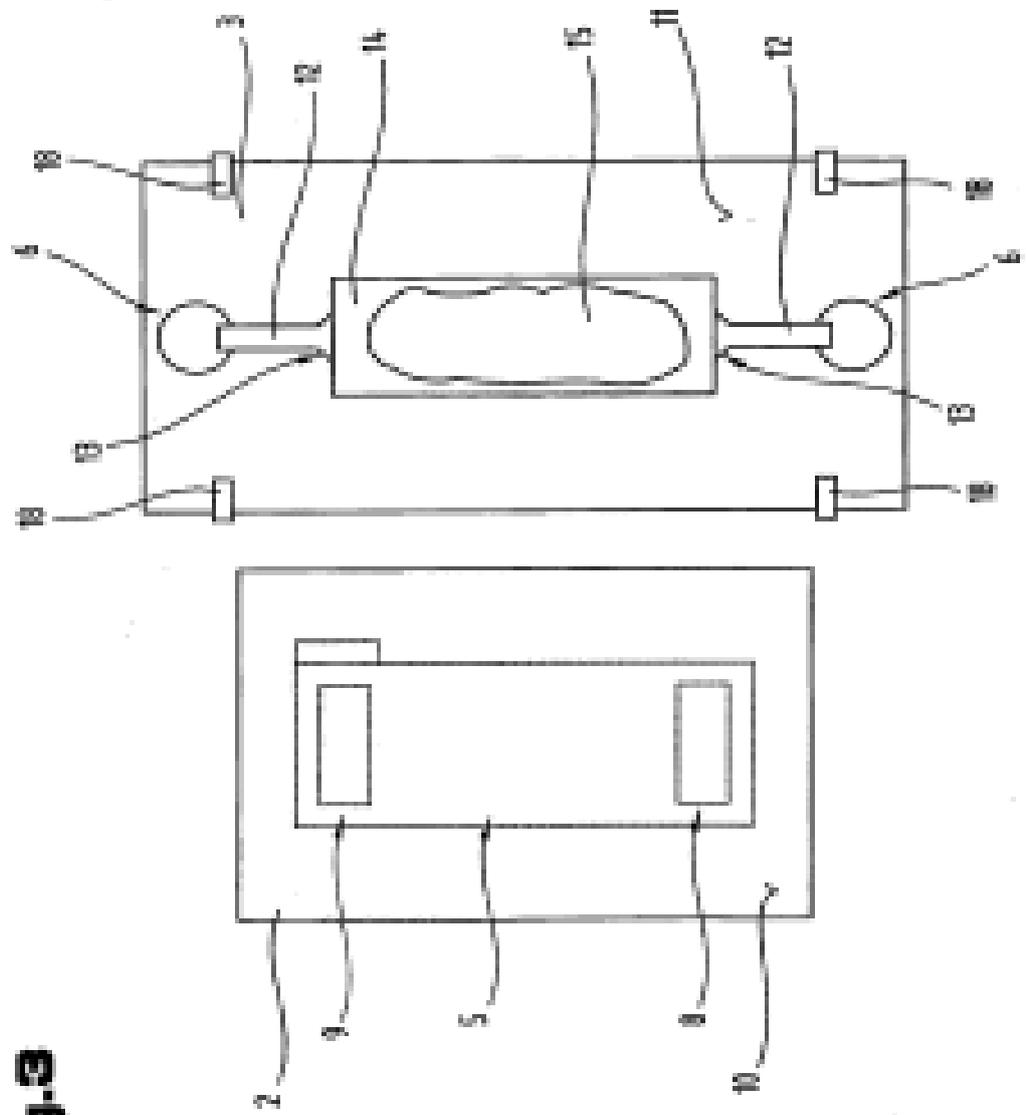


Fig. 3

Fig.4a

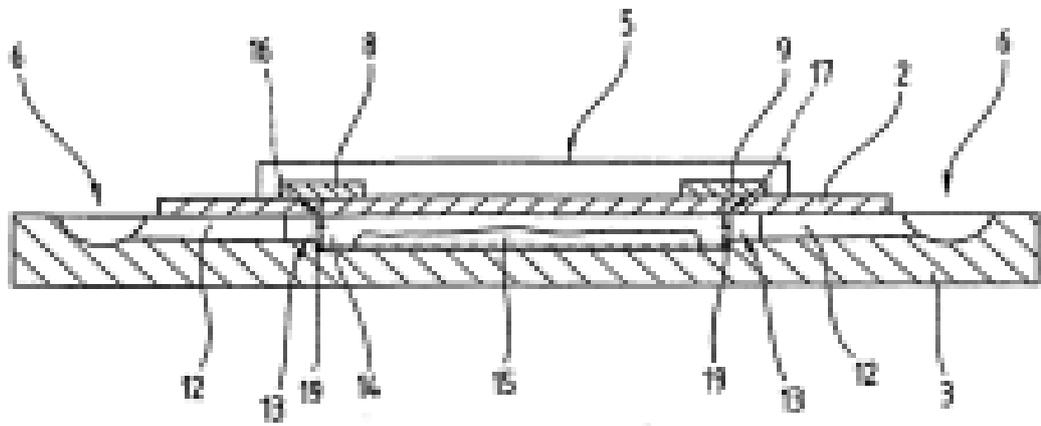


Fig.4b

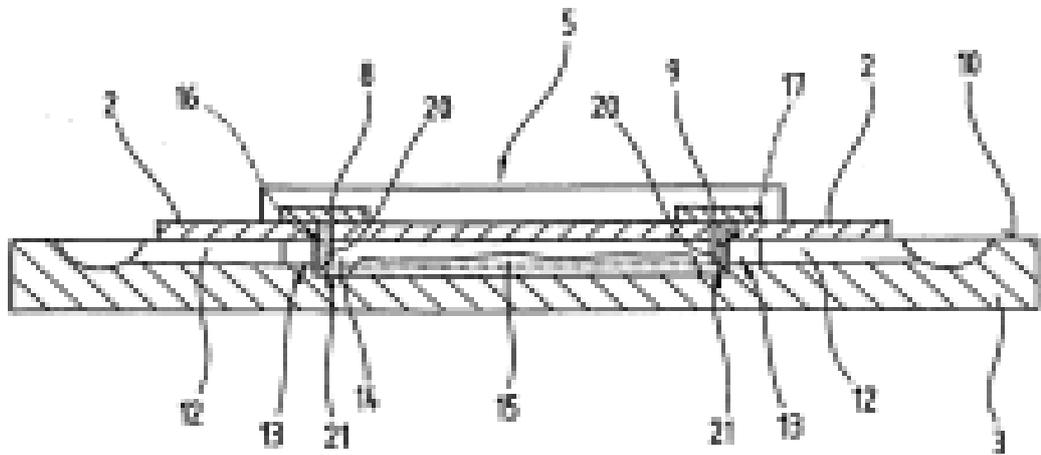


Fig.5a

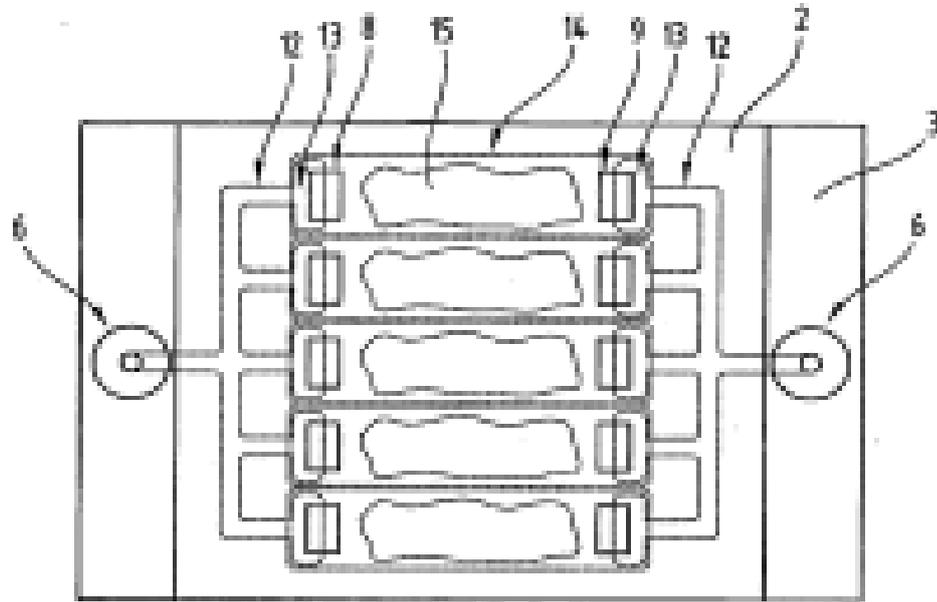


Fig.5b

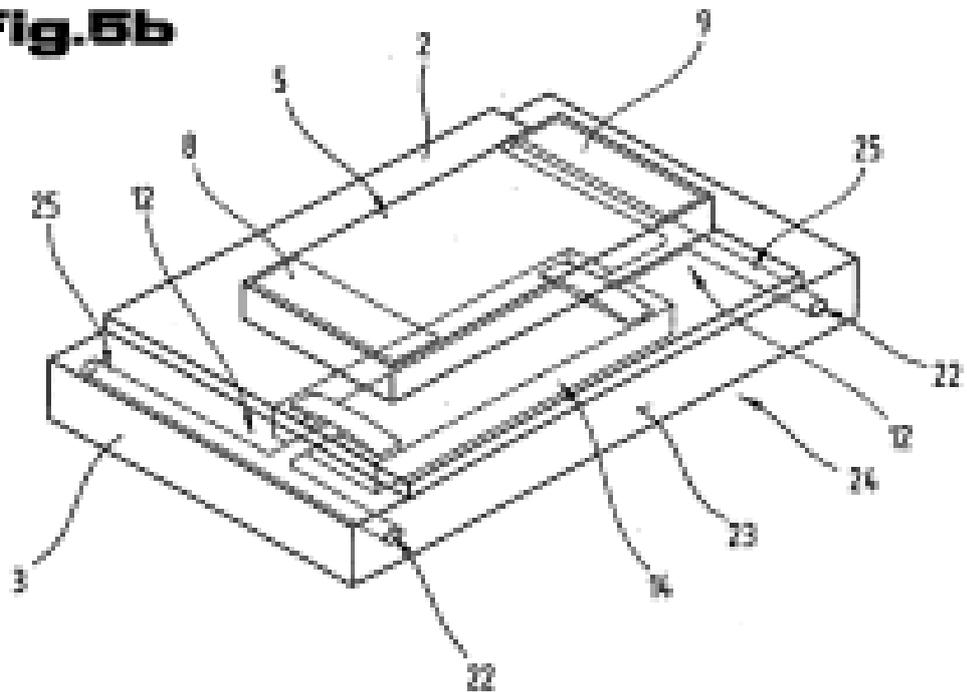


Fig.5c

