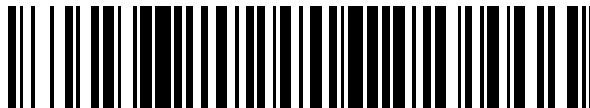


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 175**

51 Int. Cl.:

**G01N 21/15** (2006.01)

**G01N 21/71** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2003 PCT/FR2003/050033**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.04.2004 WO04029598**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2003 E 03773825 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 1549933**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo de espectroscopia de emisión óptica de un líquido excitado por láser**

30 Prioridad:

**24.09.2002 FR 0211766**

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

**23.06.2017**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)  
Bâtiment  
75015 Paris, FR y  
AREVA NC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FICHET, PASCAL;  
LACOUR, JEAN-LUC y  
RIVOALLAN, ANNIE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 619 175 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

Procedimiento y dispositivo de espectroscopia de emisión óptica de un líquido excitado por láser

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y un dispositivo de espectroscopia de emisión óptica de un líquido excitado por láser.

Se sabe que el análisis de un compuesto por espectroscopia de emisión óptica puede utilizar un aporte de energía aplicado sobre el compuesto analizado por medio de un haz láser que genera unas radiaciones apropiadas para los  
10 diversos componentes del compuesto, permitiendo de ese modo identificar estos últimos y sus concentraciones respectivas.

Más precisamente, este aporte de energía produce un plasma, constituido por los elementos químicos presentes en el compuesto analizado, cuya radiación luminosa está constituida por unas rayas de frecuencias propias de la  
15 naturaleza de los componentes mientras que su intensidad es determinada por la concentración de estos últimos.

Un procedimiento de ese tipo permite efectuar unos rápidos análisis, siendo efectuada de manera simultánea la determinación de la concentración de varios elementos en el líquido.

20 Además, necesita una mínima preparación del compuesto y permite obtener una resolución de análisis para detectar unos componentes en unas concentraciones que van hasta la partícula por millón (ppm).

Por otro lado, este procedimiento permite generar un mínimo de efluentes o de desechos, únicamente la reducida cantidad de compuestos que haya sido analizada debe ser considerada para su reciclaje o su eliminación.

25 Sin embargo, un análisis de este tipo es complejo cuando el compuesto analizado se modifica físicamente por el impacto del haz láser. Esto es así cuando el compuesto es un líquido y el haz láser se aplica a su superficie, como se describe en el documento [1] titulado "Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water", de MM. Charfi y Harith, publicado en Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, el 31 de julio de 2002, vol. 57, n.º 7, págs. 1141 a 1153.  
30

De hecho, como se indica en este documento, el impacto de un pulso del haz láser en la superficie de un líquido produce, por un lado, unas salpicaduras que atenúan, por opacidad, los pulsos siguientes del haz luminoso y que son contaminantes para el sistema óptico que mide las radiaciones resultantes de la interacción y, por otro lado, pequeñas olas y ondas de choque en la superficie del líquido analizado, que desenfocan el haz.  
35

Ahora bien, dichas salpicaduras detienen lo esencial de la energía luminosa antes de que interactúe con el chorro de líquido a analizar, lo que provoca unas modificaciones de las emisiones ópticas medidas y ello aunque la composición del líquido analizado sea constante.  
40

Por su lado, las pequeñas olas y ondas de choque en la superficie del líquido a analizar desenfocan el haz láser, lo que modifica también la radiación emitida por la superficie de impacto del haz luminoso sobre este líquido.

45 En otros términos, las salpicaduras fuera del chorro y las perturbaciones de la superficie incrementan la desviación medida entre unos análisis sucesivos, reduciendo en consecuencia la exactitud del análisis.

Para limitar estas heterogeneidades, es posible, como se describe en el documento anteriormente citado, optimizar las condiciones de manipulación inclinando el haz láser con relación a la superficie del líquido de manera que se limite el impacto del haz sobre la superficie.  
50

Además, se utiliza una reducida frecuencia de repetición o recurrencia, del orden de 0,2 Hz, para limitar de nuevo las pequeñas olas en la superficie del líquido analizado, mientras que los análisis sobre sólidos, que no encuentran estos problemas, se efectúan con unas frecuencias de recurrencia de 10 a 20 Hz.

55 Dichos problemas de superficie pueden perturbar unos análisis tal como se cita por Nai-Ho Cheung y Edward S. Yeung, en el documento [2] titulado "Distribution of sodium and potassium within individual human erythrocytes by pulsed-laser vaporization in a sheath flow", publicado en Analytical Chemistry 1994, 66, págs. 929 a 936.

60 En este documento, se propone un dispositivo 100 (figura 1) que permite analizar por excitación o ablación láser acoplada a la espectroscopia de emisión óptica el líquido 110 procedente de una célula, presentando este líquido el inconveniente de estar disponible en cantidad demasiado reducida para permitir un enfoque correcto del haz láser sobre su superficie.

65 Para permitir el análisis de este líquido 110, este último se transmite por capilaridad en un conducto 112 que se pone en contacto con unas paredes de un conducto 114 de dimensiones mayores, transmitiendo este segundo conducto 114 un líquido 116 que transporta el líquido 110 procedente de la célula.

El conducto 112 dispone el líquido 110 analizado contra la pared del conducto 114 de tal manera que, por capilaridad, el líquido 110 analizado se sitúa en la superficie del líquido 116 procedente del conducto 114.

5 De ese modo, un análisis de los compuestos situados en la superficie del líquido 118, mezcla de líquido 110 y 116, conduce a un análisis del líquido 110.

10 Para efectuar un análisis del líquido sin sufrir los inconvenientes anteriormente mencionados, es conocida la generación del plasma de radiación en el interior del líquido analizado como se describe por David A. Cremers, Leon J. Radziemski, Thomas R. Loree en el documento [3] titulado "Apparatus and method for spectrochemical analysis of liquids using the laser spark", en la patente de Estados Unidos n.º 4.925.307 publicada el 15 de mayo de 1990.

15 En este documento, sus autores mencionan los inconvenientes anteriormente citados con respecto al análisis de un líquido, propios del enfoque del rayo láser sobre la superficie de este último y proponen el análisis de este líquido generando con la ayuda de un primer láser un plasma en el interior del líquido a tratar, es decir enfocando el rayo láser en el seno del líquido.

20 En un segundo tiempo un segundo láser enfocado en el plasma genera una emisión luminosa cuyo análisis por espectroscopia constituye la medición.

Un procedimiento de ese tipo presenta el inconveniente de requerir un posicionamiento preciso de la óptica y una sincronización compleja de los haces láser.

25 En otros términos, este procedimiento requiere una perfecta estabilidad mecánica del sistema y presenta una complejidad y un coste elevados.

30 Por otro lado, es conocido que el análisis por espectroscopia de emisión óptica a partir de una excitación láser puede mejorarse cuando el producto analizado, es decir el que recibe el haz láser, está en un entorno gaseoso específico.

35 Por ejemplo, en el documento [4] titulado "Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy" presentado por Yoshiro Ito, Osamu Ueki, Susumu Nakamura en *Analytica Chimica Acta* 299 (1995), págs. 401-405, los autores comparan las propiedades del entorno en helio, aire o argón de un líquido para mejorar la espectroscopia de las emisiones procedentes de la excitación por haz láser de este último.

40 En este documento, los autores citados describen la utilización de un dispositivo 200 (figura 2) que comprende un conducto 202 de un líquido 206 que se rodea posteriormente por un gas 208 cuyo efecto sobre la emisión de los rayos, procedentes del plasma generado por láser en el líquido 206, se estudia. El haz láser es ortogonal a la superficie de este líquido.

Haciendo fluir el líquido a analizar bajo la forma de chorro, este dispositivo permite al haz láser incidir en cada pulso láser en una parte diferente de este líquido, lo que limita el efecto de las pequeñas olas y ondas de choque.

45 Además, los análisis se realizan sin problemas de contaminación de paredes del contenido de las celdas puesto que el líquido no se analiza más que a la salida del conducto.

50 De acuerdo con este documento, se manifiesta que un entorno en argón (Ar), o en helio (He) tenía diferentes efectos sobre la intensidad de las señales, incrementando el argón la intensidad de estas últimas mientras que la disminuye el helio.

Este documento divulga también que la temperatura del plasma, importante para la calidad y la exactitud de las señales analizadas, podía mantenerse elevada a pesar de la baja conductividad térmica del gas ambiente.

55 La invención es el resultado de la constatación de que en todas las técnicas anteriores descritas en el presente documento anteriormente, el plasma resultante de la interacción del pulso del haz láser con el chorro de líquido a analizar proyecta violentamente en todas las direcciones y a gran velocidad unas microgotas que interfieren con el pulso siguiente de este láser, lo que perturba grandemente las medidas y perjudica a la exactitud del análisis.

60 En efecto, estas microgotas de líquido al estar en suspensión alrededor del plasma formado por un primer haz láser, perturban una nueva utilización del haz láser sobre la superficie.

65 Por lo tanto, los diversos pulsos del haz láser aplicado sobre la superficie del líquido se atenúan de manera errática por la nube de microgotas proyectadas por un pulso anterior, y unos análisis consecutivos del líquido presentan unas desviaciones provocadas por estas microgotas. En otros términos, la reproducibilidad y la exactitud de los análisis están limitadas por estas microgotas.

La presente invención se dirige a remediar este inconveniente.

Más precisamente, la invención consiste en un procedimiento de espectroscopia de emisión óptica de un líquido excitado por un láser de pulsos enfocado sobre su superficie, caracterizado porque la zona de análisis es barrida por un flujo laminar de gas que tiene una velocidad y una sección suficientes para eliminar los residuos del plasma en suspensión en el gas resultantes de un primer pulso láser antes de que se produzca el pulso láser siguiente.

El gas tiene también una función de barrido de los residuos de un plasma precedente, y también de contención del líquido cuya superficie se encuentra estabilizada, lo que contribuye también a la reproducibilidad de los análisis.

Se ha de observar que el estado de la técnica tomado en consideración en la presente solicitud es el documento WO 02/063284 que describe un procedimiento de espectroscopia de emisión óptica de un líquido excitado por un láser de pulsos en el que la zona de análisis es barrida por un flujo de gas que tiene una velocidad y una sección suficientes para eliminar los residuos del plasma en suspensión en el gas y resultantes de un primer pulso láser antes de que se produzca el pulso láser siguiente. En este documento, el dispositivo incluye un láser para generar unos pulsos de luz coherente, una lente para enfocar el haz láser en la superficie de un baño líquido, y medios de detección que incluyen un espectrómetro. Una bomba permite hacer circular un líquido desde un depósito hacia una célula de análisis. Un flujo de gas pasa por encima del líquido, sobre la trayectoria del haz láser.

Por otro lado, estando determinado el entorno gaseoso, y siendo efectuado el enfoque de los rayos luminosos, no es ya necesaria ninguna modificación de la óptica o de la disposición de la instalación, incluso durante un cambio de líquido a analizar salvo, llegado el caso, si uno de estos líquidos presenta una viscosidad muy diferente de los otros. Esta ausencia de regulación en el transcurso de análisis incrementa la reproducibilidad y la reproducibilidad de los análisis.

Además, es preferible que el gas de eliminación de los residuos se elija entre los gases que mejoran las radiaciones emitidas durante el análisis.

La invención se refiere así a un procedimiento de espectroscopia de emisión óptica de un líquido excitado por un láser de pulsos enfocados sobre su superficie, que presenta las características correspondientes a la reivindicación 1 de la patente.

La velocidad del gas se determina en función de al menos una de las características siguientes del líquido analizado: su temperatura, su viscosidad, su caudal, la naturaleza turbulenta o laminar de su flujo.

La sección barrida por el flujo laminar del gas se determina en función de al menos una de las características siguientes: velocidad de expansión del plasma, cadencia de recurrencia de los pulsos láser, exactitud de la medida.

Preferentemente, el líquido está fluyendo en la zona de análisis.

En una realización, el gas se conduce en la zona de análisis mediante un conducto que rodea el conducto del líquido analizado.

El gas utilizado es, por ejemplo, argón o helio.

La radiación emitida por el plasma de interacción entre el líquido a analizar y el haz láser es, en una realización preferida, recogido colinealmente con el haz láser.

La zona de análisis y los medios para generar un chorro de líquido a analizar y un chorro de gas que lo rodea pueden apartarse a un recinto estanco adecuado para contener unos productos peligrosos o un entorno hostil, y confinarlos. En este caso, la colinealidad de la radiación emitida por el plasma de interacción entre el líquido a analizar y el haz láser es particularmente ventajosa porque permite utilizar una única ventanilla para el recinto.

Preferentemente, el haz láser está inclinado con relación al plano formado por la superficie del fluido analizado con un ángulo distinto de 90 grados.

Es preferible que, cuando el líquido está fluyendo, el punto de impacto del haz láser sobre el chorro esté próximo a la salida del líquido de un conducto. Por ejemplo, esta distancia está comprendida entre 5 y 15 mm para el agua. En efecto, después de una cierta distancia dependiente de la velocidad del flujo del líquido, el chorro se convierte en inestable y posteriormente diverge.

La invención se refiere también a un dispositivo de espectroscopia de emisión óptica de un líquido excitado por láser de pulsos enfocados sobre la superficie de este líquido, que presenta las características definidas por la reivindicación 10 de la patente.

Según una realización, el medio adecuado para recoger la luz de emisión del líquido a analizar es tal que esta luz se

recoge colinealmente con el haz láser de excitación, y el dispositivo incluye un recinto estanco en el que se encuentran el líquido a analizar y los medios adecuados para generar el chorro laminar de gas, permitiendo la colinealidad del haz láser de excitación y de la dirección de la luz recogida la utilización de una única ventanilla del recinto para el haz láser y la luz recogida.

5 Surgirán otras características y ventajas de la invención con la descripción detallada de una realización efectuada en el presente documento a continuación, a título de ejemplo no limitativo, con referencia a las figuras aquí adjuntas en las que:

10 - las figuras 1 y 2, ya descritas, representan unos dispositivos conocidos de análisis por espectroscopia de emisión óptica utilizando una excitación láser,

- la figura 3 representa en detalle una célula de ablación, es decir un dispositivo de análisis por espectroscopia de emisión óptica utilizando una excitación láser, de acuerdo con la invención, y

15 - la figura 4 representa una realización del dispositivo mostrado en la figura 3.

El dispositivo 300 descrito en el presente documento a continuación con ayuda de la figura 3 permite la realización de un procedimiento, de acuerdo con la invención, de análisis de un líquido 301 por espectroscopia de emisión óptica generada por medio de un haz 303 láser enfocado sobre la superficie del líquido 301.

25 Con este fin, se confieren a un gas 309 dispuesto en la zona de análisis 304 que comprende esta superficie del líquido unas propiedades de velocidad y de caudal tales que se minimicen las perturbaciones generadas por el impacto del haz láser sobre la superficie del líquido. La velocidad y el caudal del gas 309 deben presentar unos valores suficientemente elevados para eliminar las microgotas; sin embargo, esta velocidad y este caudal no deben sobrepasar un límite para no perturbar el flujo del chorro líquido. Para regular la velocidad y el caudal, se actúa sobre la presión del gas que alimenta el dispositivo.

30 La célula de ablación 300, que puede estar apartada en un recinto susceptible de contener y confinar un entorno hostil, comprende un conducto 302 que dirige el líquido 301 a analizar hacia una zona 304 de análisis, es decir una zona que comprende la superficie del líquido 301 sobre la que se enfoca un haz láser posteriormente descrito.

35 Este conducto 302 de líquido atraviesa un soporte 306 de conexión a un conducto de llegada 310 de gas 309, tal como nitrógeno o argón. Este soporte 306 permite repartir el gas 309 alrededor de todo el conducto del líquido 302, y hacerle salir por un conducto 313 del mismo eje que el conducto 302 y rodeándole. Este conducto 313 desemboca por un orificio 313<sub>1</sub> de diámetro D<sub>1</sub>, y el conducto de líquido 302 desemboca por un orificio 302<sub>1</sub> de diámetro D<sub>2</sub>. En el interior del soporte 306, se disponen unos medios de estanqueidad 312 entre este y el conducto de líquido 302, a una altura situada entre la llegada de este conducto 302 en el soporte y el conducto de llegada 310, con el fin de forzar al gas a escaparse hacia la zona 304 de análisis.

40 El conducto 302 es una pipeta Pasteur que tiene un orificio de salida 302<sub>1</sub> de un diámetro D<sub>2</sub> de 0,1 mm, y por tanto el conducto 313 es un tubo de diámetro interior D<sub>1</sub> de 10 mm.

45 La velocidad y el caudal (en el ejemplo la presión) del gas 309 no deben sobrepasar el límite más allá del que este gas haría desviar o fluctuar el chorro del fluido 301 a analizar en la zona 304 de análisis, lo que desenfocaría el haz láser y haría perder al análisis su exactitud. Es fácil determinar experimentalmente este umbral para cada par líquido a analizar / gas. Por ejemplo, cuando el líquido a analizar es agua y el gas aire o nitrógeno, el límite es de 1 bar.

50 Cuando el líquido es agua y el gas aire o nitrógeno, este efecto se obtiene alimentando el conducto de llegada 310 de gas bajo una presión P<sub>gas</sub> superior a la presión P<sub>ambiente</sub> ambiental en 0,15 a 1 bar, y preferentemente en 0,2 bar.

55 Este efecto de barrido debe adaptarse a las características físicas de la solución y del gas, y principalmente de su viscosidad. De ese modo por ejemplo si el líquido a analizar es un aceite que tiene una viscosidad cinemática a 37,77 °C de 67,6 cst y el gas es aire o nitrógeno, la presión requerida en el conducto de llegada 310 de gas debe alcanzar 0,4 bar por encima de la ambiental.

60 Cuando la presión del gas verifica estas condiciones, este gas estabiliza el chorro por un efecto de contención, y aleja de la zona 304 de análisis las microgotas formadas alrededor del plasma, de tal manera que estas últimas no perturben la acción del láser sobre el líquido durante la llegada de un nuevo pulso luminoso, lo que es significativo tan pronto como estos pulsos estén separados en al menos un segundo.

65 Una reducción de ese tipo de las perturbaciones ha permitido mejorar la relación señal a ruido del entorno en un factor de 100 con relación a una utilización de gas a presión ambiente. Esta mejora se repercute, según las modalidades elegidas por el operador, bien en una gran mejora de la exactitud y la reproducibilidad de las medidas para una misma cadencia de repetición de los pulsos láser, o bien en una gran mejora de la cadencia de repetición de los pulsos láser, en la medida en la que el láser lo permita, o bien en una mejora simultánea, pero menor, de

cada uno de estos parámetros.

En la zona 304 de análisis, el gas 309 al fluir laminarmente elimina las microgotas en suspensión después del impacto del pulso del haz láser y estabiliza la superficie del líquido 301 a analizar.

5 Finalmente, el dispositivo descrito en este ejemplo presenta unas disposiciones conocidas en unos contextos próximos. En particular, se sabe que, para un líquido en reposo, el haz láser puede estar inclinado con relación a la superficie de este líquido con un ángulo diferente de 90°, de manera que limite las perturbaciones generadas por el haz láser. En el ejemplo, este ángulo es superior a 60° e inferior a 90°.

10 Además, al estar fluyendo el líquido analizado en la zona de análisis, las burbujas formadas en el líquido por el haz láser se alejan de esta zona al fluir.

15 En esta realización el líquido 301 se recoge en un recipiente 314, provisto de un conducto 316 del que un extremo se introduce en el líquido 301, al comienzo de la manipulación.

El conducto 316 se une a una bomba 418 (figura 4), de tal manera que sea posible reciclar el fluido 301 de manera que no se utilice más que una cantidad limitada de líquido para efectuar los análisis.

20 Además, el enfoque del láser y del sistema óptico de registro de las emisiones puede fijarse durante el conjunto de los análisis. Por lo tanto, el dispositivo de análisis es particularmente estable, mejorando de nuevo la reproducibilidad de los análisis.

25 Como se ha indicado anteriormente, el gas 309 permite obtener un plasma muy reproducible y estable. Se pueden utilizar así unas frecuencias de repetición o de recurrencia para el láser de 10 a 20 Hz, incluso más, durante un plazo de varios minutos. Esto permite obtener unos tiempos elevados de acumulación espectroscópica, y por tanto mejorar la relación señal a ruido.

30 El dispositivo representado en la figura 4 incluye un láser 402, que emite en la longitud de onda fundamental de 1064 nm, a la que se añade un duplicador de frecuencia llevando esta longitud de onda a 532 nm. Incluye también un espejo dicróico en vidrio 404, un espejo dicróico en cuarzo 406 y una óptica convergente 408 para dirigir y enfocar el haz láser sobre la superficie del líquido analizado en la zona 304 de análisis.

35 En este ejemplo, el láser 402 es un láser Nd-YAG de longitud de onda 1064 nm llevado a 532 nm por un duplicador de frecuencia, y que emite unos pulsos una duración de siete nanosegundos. Cualquier valor de pulso del orden de 2 a 30 ns es igualmente conveniente en tanto que la potencia específica proporcionada sobre el chorro a analizar sea al menos de 1 GW/cm<sup>2</sup>.

40 Teniendo en cuenta la supresión en el gas de los residuos del plasma precedente y la estabilización de la superficie del líquido a analizar, el láser puede funcionar a una frecuencia de recurrencia de diez o de veinte hercios de manera que efectúe un número grande de análisis durante un tiempo dado, mejorando así la reproducibilidad de este análisis.

45 Por otro lado, es conveniente señalar que el espejo dicróico en cuarzo 406 permite transmitir los rayos analíticos en el campo ultravioleta.

50 La radiación emitida por el plasma en esta zona de análisis es guiada hasta un haz de fibras ópticas 420, que puede reducirse a una única fibra óptica, por la óptica convergente 408 formada por una única lente, el espejo 406 y posteriormente una óptica convergente 410 formada también por una única lente. Se pueden utilizar así unos haces de fibras denominados transformadores de sección hendidura/"bundle", que permite recoger una marca luminosa aproximadamente circular, y aplicarla casi sin desperdicio a la hendidura de entrada de un espectrómetro. El material de estas fibras debe permitir la transmisión de todos los rayos emitidos por el líquido a analizar.

55 El haz de fibras ópticas 420 se reduce así a una única fibra, de silicio, de un milímetro de diámetro y de una decena de metros de longitud.

60 Contrariamente al dispositivo de la técnica anterior (figura 2), esta fibra recoge el espectro de interacción radiado por el plasma siguiendo el mismo eje que el haz láser incidente sobre la zona 304, lo que contribuye a estabilizar la señal. En efecto, esta colinealidad permite mantener la existencia de la señal si la posición del punto de impacto del haz láser varía bajo el efecto del plasma.

65 Esta característica maximiza la recogida de luz cuando el haz láser no es ortogonal a la superficie del líquido. Además, favorece la utilización del dispositivo en unos entornos hostiles, como el vacío o un entorno nuclear, debido a la posibilidad de hacer pasar el haz láser de excitación y el espectro luminoso recogido a través de una sola y única ventanilla 407 del recinto 409 de protección y de confinamiento representado en trazos discontinuos.

La aplicación a las soluciones radioactivas utilizadas en la industria de la energía nuclear constituye una aplicación favorecida. En este caso, este recinto 409 representa las paredes de una "célula caliente" de la industria nuclear, y la ventanilla 407 es preferentemente de cuarzo.

- 5 La recogida de la luz por medio de una fibra óptica permite trabajar de manera apartada y evita al usuario del dispositivo encontrarse en la proximidad de la zona en la que se manipulan las soluciones radioactivas (o tóxicas, o de acceso difícil). De ese modo, en el caso de que el análisis se refiera a unos productos peligrosos o deba efectuarse en un ambiente hostil, es posible apartar en el medio hostil la célula de ablación 430, delimitada por el trazo 409 en la figura 4, mientras se mantiene al resto del dispositivo en un entorno seguro para los operarios.
- 10 La posibilidad de efectuar unos análisis de diversas soluciones sin efectuar ajustes entre estas soluciones es entonces particularmente ventajosa. Un enfoque directo sobre el espectrómetro sería posible pero más complicado de ajustar.
- 15 Esta radiación se analiza entonces mediante un espectrómetro 422, tal como un espectrómetro de geometría Czerny Turner o un espectrómetro denominado de escala, unido a un ordenador 424 que registra los espectros de emisión para procesar estos datos.
- 20 El espectrómetro de geometría Czerny Turner permite, con un ajuste óptimo, barrer un intervalo espectral que va de 250 nm a 650 nm con una ventana espectral accesible simultáneamente de 4 nm.
- El espectrómetro de escala posee la misma resolución que el espectrómetro de geometría Czerny Turner, pero su ventana espectral, con un ajuste elegido, cubre una gama de longitudes de onda que van de 200 a 850 nanómetros.
- 25 Un espectrómetro de escala de ese tipo, provisto de una cámara "CCD", precedida de un intensificador de luz, puede calibrarse desde el inicio puesto que el detector no presenta ninguna parte móvil.
- En este caso, un generador de pulsos permite desencadenar una ventana temporal de medición de la radiación registrada por la cámara con un retardo elegido con relación al pulso láser.
- 30 El espectrómetro 422 se controla con la ayuda del ordenador 424 que está provisto de un software de adquisición y de procesamiento de datos.
- 35 El análisis de las soluciones diversas es de la mayor importancia en muy numerosos campos industriales, tales como la industria farmacéutica, la electrónica, la industria energética y los ambientes hostiles. Una de las aplicaciones favorecidas es el análisis de soluciones radiactivas en los procesos de energía nuclear.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de espectroscopia de emisión óptica de un líquido (301) excitado por un láser de pulsos (402) enfocado sobre su superficie, en el que la zona del análisis (304) es barrida por un flujo de gas (309) que tiene una velocidad y una sección suficientes para eliminar los residuos del plasma en suspensión en el gas y resultantes de un primer pulso láser, antes de que se produzca el pulso láser siguiente, caracterizado porque el flujo de gas es laminar, paralelo a la superficie del líquido a analizar, en contacto con la superficie de este líquido, y realiza un efecto de contención de la superficie libre del líquido.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, siendo determinada la velocidad del gas en función de al menos una de las características siguientes del líquido analizado: su temperatura, su viscosidad, su caudal, la naturaleza turbulenta o laminar de su flujo.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, siendo determinada la sección barrida por el flujo laminar del gas en función de al menos una de las características siguientes: velocidad de expansión del plasma, cadencia de recurrencia de los pulsos láser, exactitud de la medida.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, estando fluyendo el líquido en la zona de análisis.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, siendo conducido el gas en la zona de análisis mediante un conducto (313, 302) que rodea el conducto (302) del líquido analizado.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, estando inclinado el haz láser con relación al plano formado por la superficie del líquido un ángulo distinto de 90 grados.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, estando inclinado el haz láser con relación al plano formado por la superficie del líquido un ángulo superior a 60 grados.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, siendo recogido el haz emitido por el líquido a continuación de la excitación por el haz láser colinealmente con el haz láser.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, siendo el gas argón o helio.
10. Dispositivo de espectroscopia de emisión óptica de un líquido excitado por un láser de pulsos enfocado sobre la superficie de este líquido, que incluye en combinación:
- 40 - un láser adecuado para generar unos pulsos de luz coherente de una densidad de potencia de al menos 1 GW/cm<sup>2</sup>,
- unos medios adecuados para generar un chorro del líquido a analizar laminar según una longitud de al menos un centímetro,
- 45 - unos medios adecuados para generar un chorro laminar de gas paralelo a la superficie del líquido a analizar y en contacto con esta, para eliminar los residuos del plasma en suspensión en el gas y resultantes de un primer pulso láser,
- unos medios adecuados para enfocar el haz láser en la zona de análisis, sobre la superficie del chorro de líquido a analizar,
- 50 - un medio adecuado para recoger la luz resultante de la interacción de los pulsos luminosos del láser con el chorro del líquido a analizar,
- un espectroscopio adecuado para funcionar en el intervalo de frecuencias en el que se encuentran los rayos de emisión del líquido a analizar, y dispuesto de manera que reciba la luz de interacción recogida por el haz de fibras ópticas,
- 55 - unos medios adecuados para hacer circular el líquido a analizar bajo la forma de chorro, y
- unos medios adecuados para hacer circular bajo la forma de chorro el gas que debe fluir tangencialmente al líquido a analizar.
- 60 11. Dispositivo según la reivindicación 10, siendo tal el medio adecuado para recoger la luz de emisión del líquido a analizar que esta luz se recoge colinealmente con el haz láser de excitación, incluyendo el dispositivo un recinto estanco en el que se encuentran el líquido a analizar y los medios adecuados para generar el chorro laminar de gas, permitiendo la colinealidad del haz láser de excitación y de la dirección de la luz recogida la utilización de una única ventanilla del recinto para el haz láser y la luz recogida.
- 65



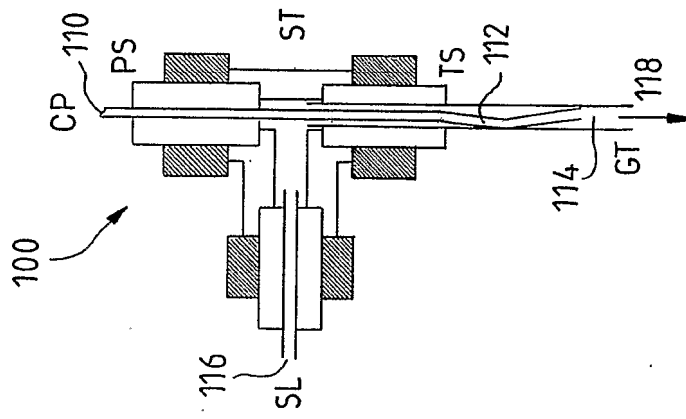


FIG.1

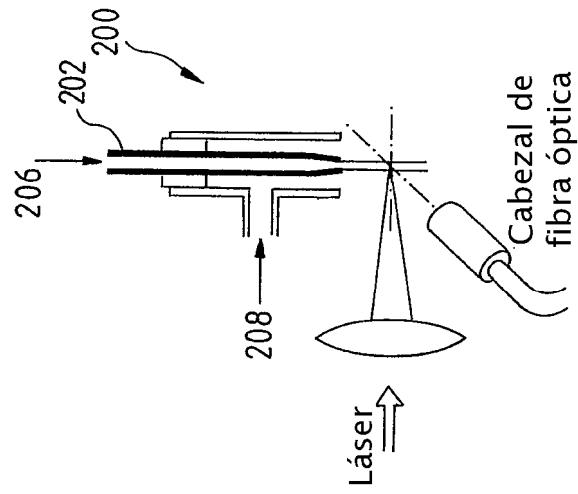


FIG.2

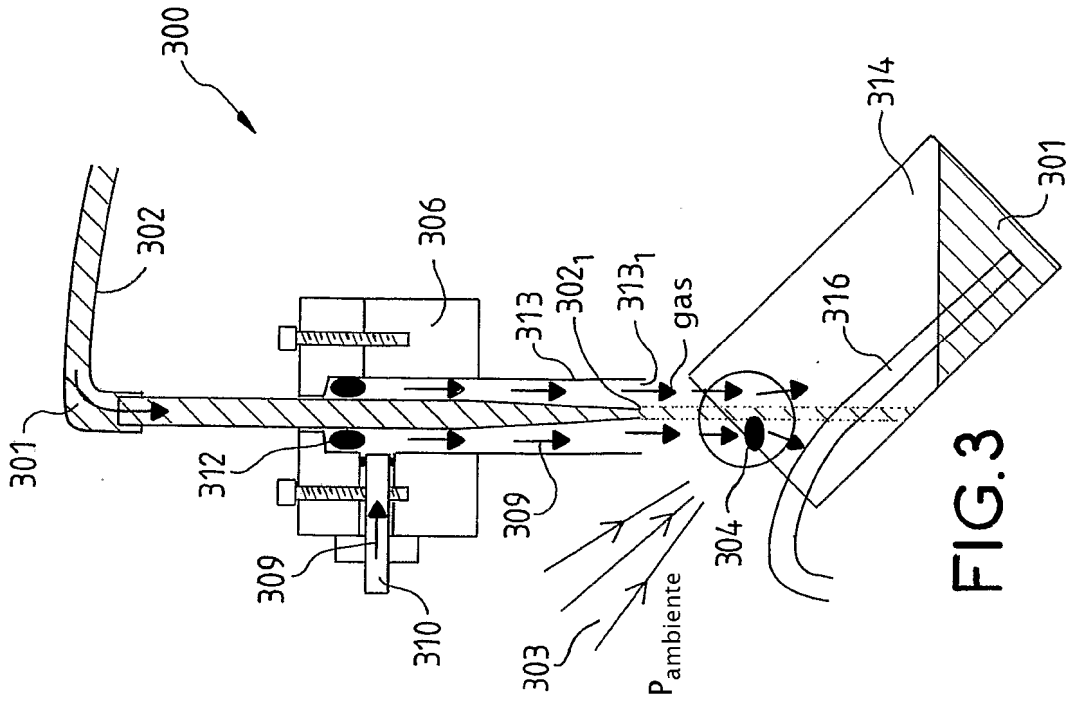


FIG.3

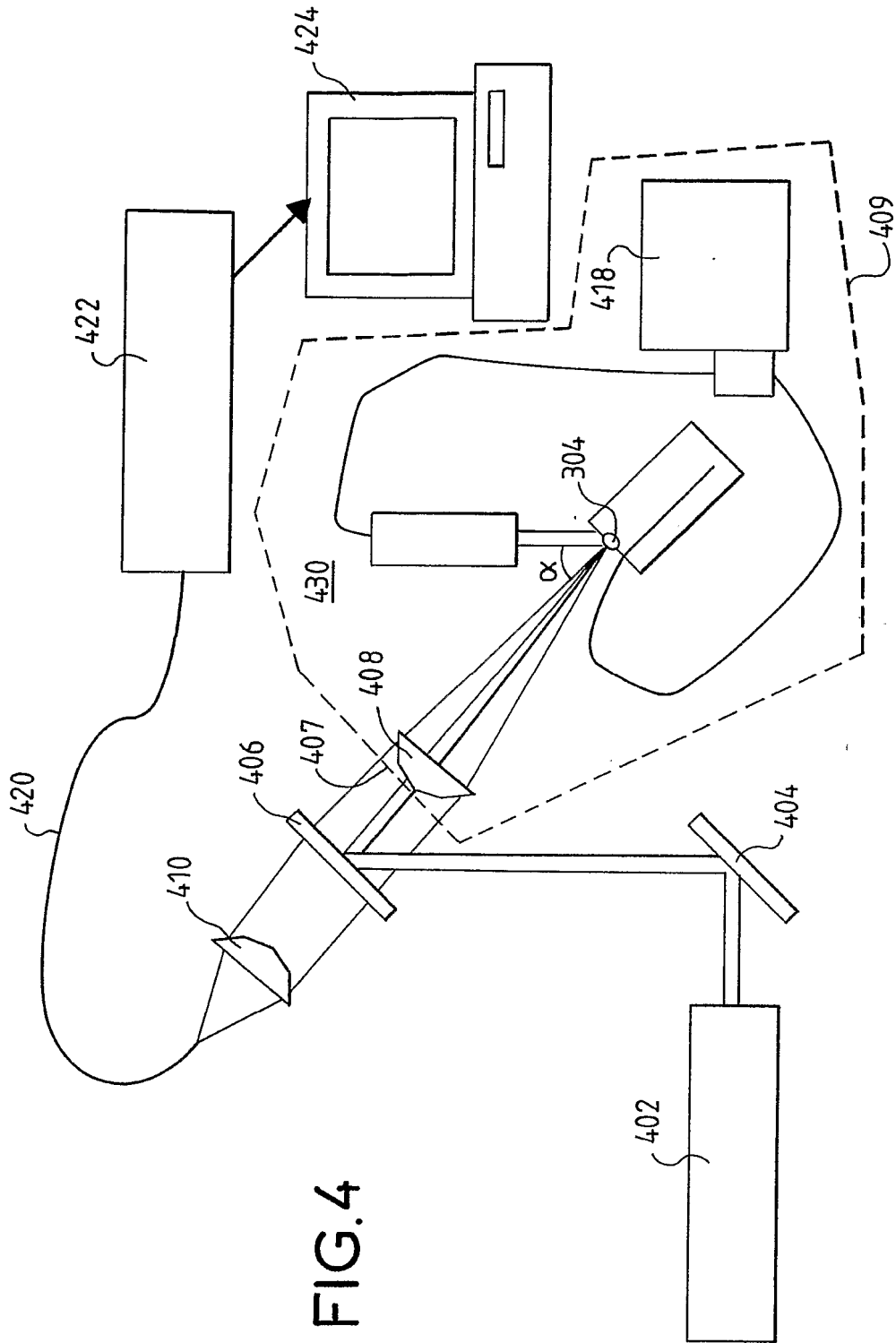


FIG. 4