

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 087**

51 Int. Cl.:

G01N 21/65 (2006.01)

G01N 21/03 (2006.01)

G01J 3/44 (2006.01)

G01J 3/02 (2006.01)

G01J 3/18 (2006.01)

G01J 3/28 (2006.01)

G01J 5/80 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2020** **E 20175034 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024** **EP 3748339**

54 Título: **DISPOSITIVO PARA EL ANÁLISIS DE GASES UTILIZANDO LA ESPECTROSCOPIA RAMAN**

30 Prioridad:

17.05.2019 IT 201900006954

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

05.09.2024

73 Titular/es:

PIETRO FIORENTINI S.P.A. (100.0%)

Via E. Fermi, 8/10

36057 Arcugnano (VI), IT

72 Inventor/es:

TONDELLO, GIUSEPPE;

COCOLA, LORENZO y

POLETTO, LUCA

74 Agente/Representante:

RUO, Alessandro

ES 2 978 087 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

Dispositivo para el análisis de gases utilizando la espectroscopia Raman

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un dispositivo para analizar la composición de un gas. En particular, la presente invención se refiere a un dispositivo de tipo óptico para el análisis molecular de gas.

10 **[0002]** Como es conocido, el análisis de una mezcla de gases (en lo sucesivo también denominada como gas), es decir, la determinación de su composición, la cuantificación de los porcentajes de los gases individuales que componen la mezcla (en lo sucesivo también denominado como componente), o la determinación de un único componente traza en la mezcla puede llevarse a cabo con diferentes metodologías e instrumentación.

15 **[0003]** Por ejemplo, se conocen tecnologías invasivas en las que el gas se pone en contacto con un sensor adecuado o se hace fluir por un conducto apropiado.

20 **[0004]** Los sensores electroquímicos que utilizan las reacciones apropiadas entre el gas que se mide y otro compuesto almacenado en un electrodo, pertenecen a una primera categoría, que libera cargas que generan corriente que puede medirse. Son sensores muy populares, de muy pequeño tamaño y de bajo coste con una sensibilidad también elevada. Sin embargo, los sensores electroquímicos no tienen una larga vida útil y en muchos casos se saturan con facilidad. Asimismo, los sensores electroquímicos solamente miden un único gas específico.

25 **[0005]** Los cromatógrafos de gases pertenecen a una segunda categoría, en donde el gas a analizar se hace fluir con la ayuda de un gas conductor (portador) en una larga columna (capilar) con el fin de separar los distintos componentes del gas a medir, que finalmente abandonan la columna por separado y pueden ser detectados y/o medidos.

30 **[0006]** Aunque se trata de una herramienta precisa y sensible, no está exenta de inconvenientes.

35 **[0007]** En primer lugar, es un instrumento complejo que requiere un flujo continuo de gas portador y, para el análisis de diferentes tipos de composición de gas, requiere diferentes columnas de medición. También requiere una calibración cuidadosa.

40 **[0008]** Por estos motivos, el cromatógrafo de gases es adecuado para uso en laboratorio, mientras que no es muy adecuado para un entorno industrial y/o para dar servicio a procesos en línea.

45 **[0009]** Una tecnología diferente consiste en instrumentos ópticos que por su naturaleza son eminentemente no invasivos: un haz de luz interactúa con el gas y se mide el efecto producido en esta interacción.

50 **[0010]** Una primera categoría de instrumentos ópticos está constituida por instrumentos que miden la absorción de un haz de luz al atravesar una trayectoria en el gas a medir.

55 **[0011]** La absorción producida está regulada por la conocida ley de Lambert-Beer:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-k(\lambda)l]$$

60 en donde:

- $I(\lambda)$ es la intensidad del haz tras atravesar el espesor l del gas;
- $I_0(\lambda)$ es la intensidad del haz de entrada en función de la longitud de onda λ ;
- k es el coeficiente de absorción, que para un gas se expresa con $k(\lambda) = N \sigma(\lambda)$ con N = número de moléculas por unidad de volumen (densidad de la muestra: por ejemplo, moléculas/cm³) y $\sigma(\lambda)$ la sección de absorción (sección transversal) relativa al gas o gases presentes.

65 **[0012]** La sección de absorción $\sigma(\lambda)$ es una característica del gas individual y está vinculada a las transiciones energéticas de sus moléculas. Se trata de una magnitud por lo general conocida y tabulada, disponible por ejemplo, en diversas bases de datos.

70 **[0013]** De la fórmula se desprende que midiendo $I(\lambda)$ y $I_0(\lambda)$, es decir, el espectro de la radiación incidente y transmitida, es posible determinar N si se conoce l .

[0014] En general, se utiliza una lámpara de radiación para el haz de radiación, por ejemplo, una lámpara incandescente que produce un espectro continuo que incluye todas las longitudes de onda λ .

[0015] Por otro lado, "N" es proporcional a la presión parcial o al porcentaje de cada gas. Se trata por tanto de un método de análisis multigases capaz de determinar con una sola medida los porcentajes de todos los gases presentes.

[0016] Para la mayoría de los gases, las transiciones de absorción se sitúan en el infrarrojo (IR), es decir, en la región con λ entre 1 y 20 μm . Corresponden a transiciones energéticas entre diferentes estados vibracionales y rotacionales de las moléculas.

[0017] Esta tecnología tampoco está exenta de inconvenientes. Por ejemplo, en estas regiones espectrales la eficacia de los detectores es mucho menor que en IR visible/cercano con λ entre 0,4 y 1 μm . También son costosos y a menudo requieren refrigeración para mantener su corriente oscura a un nivel bajo. Incluso los materiales ópticos utilizados, por ejemplo, para las ventanas de la célula de absorción y/o para las lentes de acoplamiento, están realizados de materiales especiales tales como ZnSe o Si siendo el vidrio opaco común para $\lambda > 2 \mu\text{m}$. Por estas razones, esta tecnología no permite utilizar la espectroscopia de absorción para el análisis de los gases contenidos, por ejemplo, en un recipiente cerrado aunque sea transparente, tal como una botella o un vial.

[0018] Para el análisis, con tecnología de tipo óptico, de la materia en general, es conocido la utilización del efecto Raman.

[0019] Básicamente, el efecto Raman implica que si un material (sólido, líquido o gaseoso) es irradiado por una radiación monocromática (es decir, idealmente con una sola λ o en la práctica con una banda muy estrecha $\delta\lambda$), en la práctica actual realizada con un láser, junto a la radiación difundida a la misma longitud de onda λ que la radiación incidente (dispersión de Rayleigh), componentes con diferentes λ están presentes, aunque con muy baja intensidad, por lo general mayor que la de la radiación incidente.

[0020] La componente Raman a un valor de λ diferente contiene información sobre las moléculas que componen la sustancia, y por lo tanto, es adecuada para su identificación. En efecto, se comprueba que la diferencia de longitudes de onda $\Delta\lambda$ entre la componente Raman y la radiación incidente es exactamente igual en términos energéticos a las diferencias entre los niveles vibracionales y rotacionales de las distintas moléculas. La intensidad de la señal Raman difusa IR (λ) viene dada por la fórmula:

$$I_R(\lambda) = K \cdot I_L \cdot N \cdot \sigma_R(\lambda)$$

en donde:

- K es una constante de proporcionalidad que depende principalmente de la eficiencia del sistema óptico de recogida,
- I_L es la intensidad de la radiación láser incidente,
- N es la densidad de las moléculas de la muestra (moléculas/cm³), y
- $\sigma_R(\lambda)$ es la sección de dispersión Raman (sección transversal Raman) relativa a las distintas transiciones de las diferentes moléculas de la muestra.

[0021] El efecto Raman permite por tanto medir el espectro molecular en cualquier longitud de onda λ definida por la radiación excitante, y no exclusivamente en el infrarrojo como en la espectroscopia de absorción.

[0022] La longitud de onda λ de la radiación excitante puede elegirse para utilizar láseres y/o detectores existentes o para minimizar los efectos perturbadores/espurios que se producen en particular cuando se opera en sólidos/líquidos, tal como la fluorescencia; o para maximizar la transparencia de las paredes en el caso de análisis en el interior de recipientes.

[0023] Sin embargo, la intensidad de la señal Raman es muy débil siendo $\sigma_R(\lambda)$ muy pequeña y por ejemplo, mucho menor que $\sigma(\lambda)$. La debilidad de la señal Raman hace que en la instrumentación utilizada se tenga mucho cuidado en descomponer otros componentes de la luz dispersa, tal como la radiación Rayleigh que, tal como se ha mencionado, es la parte de luz difundida a la misma longitud de onda λ que la radiación excitante y que es mucho más intensa que el componente Raman.

[0024] También debe tenerse en cuenta que $\sigma_R(\lambda)$ y, por tanto, la intensidad de la señal Raman varía como λ^{-4} con respecto a la longitud de onda λ de la radiación excitante.

[0025] Por lo tanto, es conveniente, desde este punto de vista, operar con una radiación excitante de tipo láser en el verde-azul.

[0026] Otra propiedad importante del efecto Raman es que también está presente para moléculas diatómicas homonucleares: H₂, O₂, N₂, Cl₂, etc., que en cambio no tienen transiciones de absorción apreciables y por lo tanto no son detectables con esta técnica.

5 [0027] A partir de la fórmula ilustrada con anterioridad, se observa también que la intensidad de la señal Raman es proporcional a la densidad N de moléculas presentes (moléculas/cm³). Por lo tanto, tal como en los gases a presión ambiente, N es aproximadamente mil veces menor que en un líquido o un sólido, siendo la señal Raman, por lo tanto, mil veces menor. Por esta razón, la técnica Raman como método analítico se ha desarrollado casi exclusivamente para el análisis de sólidos y de líquidos, y mucho menos para gases.

[0028] Para superar esta limitación, en la literatura científica se enumeran diversas soluciones encaminadas a aumentar la intensidad de la radiación excitante IL.

15 [0029] Una primera solución adoptada es la de hacer pasar el haz láser varias veces en la zona de medición. Para ello, se utilizan espejos esféricos adecuados que reflejan y reenfochan el láser varias veces en la misma zona creando una pseudocavidad óptica. Se trata de una solución relativamente sencilla que presenta el inconveniente de una gran sensibilidad del dispositivo a la alineación de los espejos y que no es adecuada para aplicaciones industriales.

20 [0030] Una segunda solución adoptada consiste en acoplar un láser a una cavidad óptica de manera que la longitud de onda λ_L emitida por el láser coincida perfectamente con uno de los modos de la cavidad. Si se cumple esta condición, y la cavidad está formada por dos espejos con alta reflectividad, se demuestra que se produce una acumulación de potencia en la cavidad. Básicamente, la cavidad actúa como un depósito para la radiación, aumentando su intensidad.

25 [0031] Si ahora el gas a medir se encuentra en la cavidad, se produce una fuerte amplificación de la señal Raman. Para lograr la condición de acoplamiento, λ_L debe ser igual a un múltiplo igual de la longitud d de la cavidad: $\lambda_L = 2nd$.

30 [0032] Puesto que λ_L es del orden de magnitud de 0,5 μm y del orden de varios cm, n resulta en un número entero de aproximadamente 200000; el acoplamiento de cavidad-láser requiere un control muy fino de λ_L y/o de la longitud d de la cavidad; este control se realiza a menudo con uno de los espejos de la cavidad montado sobre un movimiento piezoeléctrico.

35 [0033] Sin embargo, otra complicación viene dada por el hecho de que, debido a la alta reflectividad de los espejos, existe un fuerte componente de radiación reflejado hacia el propio láser. Esta radiación perturba el funcionamiento del láser y debe ser bloqueada. Para ello, se utiliza un aislador electro-óptico.

[0034] Por todas estas razones se trata de una configuración compleja que no es adecuada para su uso en entornos industriales y/o en línea.

40 [0035] Otro dispositivo conocido comprende una lente para enfocar la radiación láser a la entrada de una fibra hueca de modo que la radiación láser se propague en su interior. Si el gas que se mide también está contenido en la fibra, se produce un aumento considerable de la intensidad y, por tanto, de la señal Raman.

45 [0036] Sin embargo, también en este caso se presentan inconvenientes. Por ejemplo, la fibra hueca, a diferencia de las fibras ópticas ampliamente utilizadas para la propagación de señales ópticas con pérdidas muy bajas incluso para distancias muy largas, tiene fuertes pérdidas porque en su interior no se realiza un verdadero confinamiento del campo electromagnético de la radiación óptica. Pueden utilizarse longitudes de aproximadamente 1 m.

50 [0037] Además, otros inconvenientes de este sistema son: la dificultad de llenar/vaciar el gas de la fibra debido al pequeño diámetro de la propia fibra (se requieren decenas de segundos) y la presencia de un fuerte componente de luz fluorescente producida por el vidrio de las paredes de la fibra iluminada por luz láser.

55 [0038] El documento US6072577 describe un sistema tradicional para analizar gases mediante un aparato para adquirir espectros Raman. En particular, el flujo de gas se envía a una célula de muestreo; el haz de luz incidente procedente de una fuente láser se difunde dentro de la célula de muestreo y la luz difusa es recibida por el espectrógrafo asociado a una unidad de procesamiento.

60 [0039] El documento US6100975 muestra un aparato para la adquisición de espectros Raman por retrodispersión. En particular, este aparato prevé el uso de fibras ópticas para transportar la señal láser desde la fuente hasta la célula de análisis. Asimismo, en el aparato del documento US6100975 se proporciona una barrera óptica transparente 30 que permite el acoplamiento del haz de fibras ópticas con la cámara de análisis 20. Sin embargo, esta solución no es totalmente satisfactoria, ya que el uso de fibras ópticas hace que el aparato sea bastante costoso y complejo de construir. Además, al ser particularmente frágiles, las fibras ópticas pueden romperse con facilidad, por lo que
65 requieren mucho cuidado en su manipulación.

- 5 [0040] El documento US5786893 describe un sistema para el análisis de gases mediante un instrumento para la adquisición de espectros Raman con tecnología multipaso, es decir, utilizando un par de espejos que permiten que el haz láser se refleje varias veces en una zona de la muestra. Dichos espejos están contenidos dentro de la célula en donde se hace fluir el gas a analizar. Esta solución no es plenamente satisfactoria puesto que insertar, posicionar correctamente y mantener la alineación de los espejos en el interior de la cámara de análisis es particularmente complicado, requiriendo por tanto la realización de una cámara de análisis de mayores dimensiones y mayor coste.
- 10 [0041] El documento RU2613200 describe un aparato para medir espectros Raman que incluye una óptica de enfoque completamente externa y separada de la célula de análisis de gas. Esta solución no es plenamente satisfactoria, ya que la colocación de la óptica de enfoque fuera de la cámara de análisis requiere crear/preparar una ventana para el paso del haz láser de entrada en una pared de la cámara; en particular, esta ventana define otra interfaz que debe atravesarse para el haz láser, con problemas de difusión y refracción que causan aberraciones ópticas.
- 15 [0042] El documento RU2672187 da a conocer un analizador de gas Raman que comprende un láser, una lente de enfoque que enfoca el haz dentro de una célula en donde el gas a analizar se hace fluir a través de un conducto de entrada y otro de salida. Antes de entrar en la célula, el haz "primario" pasa a través de un prisma para ser reorientado. Además, fuera de la célula existen un par de espejos que permiten múltiples pasos de un haz "secundario" a través de la célula. La radiación Raman se recoge a través de una ventana en una dirección con un ángulo inferior a 90° con respecto a la dirección de los haces incidentes y se envía a un detector. El objeto de la invención es proponer un dispositivo óptico para el análisis de la composición del gas que supere, al menos en parte, los inconvenientes de las soluciones tradicionales.
- 20 [0043] Otro objeto de la invención es proponer un dispositivo que pueda obtenerse de forma sencilla, rápida y con bajos costes de producción.
- 25 [0044] Otro objeto de la invención es proponer un dispositivo cuya utilización sea fácil y poco costosa.
- [0045] Otro objeto de la invención es proponer un dispositivo resistente y de pequeño tamaño.
- 30 [0046] Otro objeto de la invención es proponer un dispositivo que sea adecuado para la aplicación industrial.
- [0047] Otro objeto de la invención es proponer un dispositivo que pueda utilizarse para realizar mediciones sobre el terreno y, en particular, fuera de un laboratorio.
- 35 [0048] Otro objeto de la invención es proponer un dispositivo con una caracterización global alternativa y/o mejorada, tanto en términos constructivos como funcionales, con respecto a los tradicionales.
- [0049] Otro objeto de la invención es proponer un dispositivo que pueda ser fabricado y utilizado a gran escala para el análisis de la composición del gas.
- 40 [0050] Otro objeto de la invención es proponer un método para optimizar la representación del espectro Raman contenido en una imagen digital.
- 45 [0051] Otro objeto de la invención es proponer un método para obtener un espectro Raman más realista y veraz.
- [0052] Otro objeto de la invención es proponer un método que permita compensar las aberraciones del dispositivo o sistema óptico utilizado para adquirir un espectro Raman.
- 50 [0053] Todos estos fines, tanto individualmente como en cualquier combinación de los mismos, así como otros fines que resultarán de la siguiente descripción, se consiguen, según la invención, con un dispositivo con las características indicadas en la reivindicación 1.
- [0054] Otro objeto no conforme a la invención es un método para optimizar/mejorar la representación del espectro Raman contenido en una imagen digital.
- 55 [0055] Otro objeto no conforme a la invención es un método para obtener un espectro Raman más realista y veraz.
- [0056] Otro objeto no conforme a la invención es un método que permite compensar las aberraciones del dispositivo o sistema óptico utilizado para adquirir un espectro Raman.
- 60 [0057] Todos estos objetos, tanto individualmente como en cualquier combinación de los mismos, así como otros fines que surgirán de la siguiente descripción.
- 65 [0058] La presente invención se aclara aún más en algunas de sus formas preferidas de forma de realización práctica, proporcionadas puramente a modo de ejemplo no limitativo con referencia a los dibujos adjuntos, en donde:

la Figura 1 representa en forma esquemática un dispositivo según la presente invención,

5 la Figuras 2a - 2c representan de forma esquemática tres etapas sucesivas del método,

la Figura 3 muestra en forma esquemática el dispositivo según la invención en una forma de realización diferente,

10 la Figura 4 muestra un ejemplo de una imagen detectada por el detector,

la Figura 5 muestra la imagen de la Figura 4 después de la fase de enderezamiento/traslación horizontal,

15 la Figura 6 muestra un ejemplo de una imagen en donde las bandas espectrales se representan en una escala logarítmica,

la Figura 7a muestra un ejemplo de la radiación emitida por la fuente láser,

la Figura 7b muestra un ejemplo de un espectro Raman antes de la deconvolución, y

20 la Figura 7c muestra el mismo espectro Raman de la Figura 7b después de la deconvolución.

[0059] De manera conveniente, los elementos o partes de elementos comunes entre las formas de realización descritas a continuación se indicarán con las mismas referencias numéricas.

25 **[0060]** En las Figuras 1 y 3, la referencia 12 indica un dispositivo, según la presente invención, de tipo óptico, para la adquisición de al menos un espectro Raman para el análisis de la composición del gas.

[0061] El dispositivo 12 para el análisis de la composición del gas comprende:

- 30 - un emisor de radiación excitante 14 que comprende una fuente láser multimodo 16 configurada para emitir un haz láser;
- una célula de análisis 18 adecuada para contener un gas y que comprende un conducto de apertura/entrada 20 a través del cual puede fluir un gas hacia la célula de análisis 18, y un conducto de apertura/salida 22 a través del cual puede fluir el gas desde la célula de análisis 18;
- 35 - un grupo de formación de imágenes 28 de la fuente Raman y un espectrógrafo 30;
- un detector 32 adecuado para recoger la imagen del espectro formado por el espectrógrafo 30.

40 **[0062]** La célula 18 comprende, además, una lente de enfoque 24, adecuada para enfocar el haz láser, emitido por dicha fuente 16, en una zona focal 26 dentro de la célula de análisis 18. La zona focal 26 actúa como una fuente para la radiación Raman que se recoge en una dirección perpendicular a la dirección del haz láser que entra en la célula de análisis 18.

45 **[0063]** De manera conveniente, la célula de análisis 18 comprende, además, una ventana 27 adecuada para ser atravesada por la radiación Raman.

50 **[0064]** De manera conveniente, la célula 18 es estanca y está conectada con el exterior exclusivamente a/por medio de dicho conducto de apertura/entrada 20 y dicho conducto de apertura/salida 22.

[0065] El sellado de gas en la entrada del haz láser dentro de la célula de análisis 18 se obtiene por medio de dicha lente de enfoque 24.

55 **[0066]** De manera adecuada, la estanqueidad del gas a la salida de la radiación Raman de la célula de análisis 18 se obtiene mediante la ventana 27, que es preferiblemente la única ventana presente en la célula 18.

[0067] El grupo de formación de imágenes 28 es adecuado para formar una imagen de la fuente Raman a la entrada del espectrógrafo 30.

60 **[0068]** El dispositivo 12 para analizar la composición del gas puede comprender, además, y/o estar conectado a una unidad de control y/o procesamiento 34, convenientemente programable. De manera preferible, dicha unidad de control y/o procesamiento 34 está configurada para aplicar un algoritmo de deconvolución restringida para mejorar la resolución espectral.

65

[0069] Según una posible forma de realización, la fuente láser multimodo 16 puede ser un láser de estado sólido o un láser de diodo.

5 [0070] En general, para utilizar Raman en gas es conveniente utilizar láseres verde-azul. En los sistemas Raman de la técnica anterior, el láser utilizado es de un único modo longitudinal. Tal como se sabe por la teoría, un láser multimodo puede trabajar en diferentes modos de la cavidad que lo contiene. Los modos se distinguen en modos longitudinales, caracterizados por su dirección coincidente con el eje óptico de la cavidad y en modos transversales que emiten en direcciones ligeramente diferentes del eje óptico.

10 [0071] Cada modo se caracteriza también por su frecuencia bien definida ν (o longitud de onda $\lambda = c/\nu$ con c = velocidad de la luz); en particular los modos longitudinales tienen frecuencia $\nu = nc/2d$ con n siendo un número entero (en general muy grande) y d = longitud de la cavidad. Un láser que funciona en el modo longitudinal único crea una fuente altamente monocromática, ideal para el efecto Raman. De hecho, las distintas componentes Raman emitidas se caracterizan por una diferencia precisa $\Delta\lambda$ con respecto a la λ_L de la radiación excitante; si esta última tiene a su vez un ancho de banda $\delta\lambda_L$ también las componentes Raman tendrán el mismo ancho de banda, además, de su anchura intrínseca (en general muy pequeña).

15 [0072] Un láser monomodo tiene un ancho de banda $\delta\lambda_L$ de aproximadamente 0,01 nm o menor. Para obtener el funcionamiento monomodo longitudinal de un láser, se requieren disposiciones particulares de selección de los modos que conllevan una considerable complejidad de fabricación y, sobre todo, una considerable reducción de la intensidad emitida; además, un láser monomodo requiere un control preciso de la temperatura que se consigue mediante el uso de dispositivos Peltier.

20 [0073] En cambio, un láser multimodo tiene un ancho de banda más elevado: puede valer 0,1 nm para los láseres de estado sólido, tal como el láser verde de 532 nm obtenido duplicando la frecuencia del láser Nd-YAG a 1064 nm, pero también puede alcanzar 1-2 nm para los láseres de diodo que funcionan en violeta/azul.

25 [0074] De forma ventajosa, estos tipos de láser se utilizan mucho hoy en día: el láser verde se utiliza en muchas proyecciones, mientras que el láser de diodo es un componente de los proyectores ópticos y de iluminación. Ambos se producen en series grandes/muy grandes, son robustos y de bajo coste.

30 [0075] El uso de láseres multimodo para el dispositivo Raman es, por tanto, muy ventajoso, ya que pueden funcionar con altas potencias y, por tanto, grandes intensidades.

35 [0076] De forma ventajosa, se puede utilizar un ancho de banda de aproximadamente 0,1 nm con láser verde, que es perfectamente compatible con el uso directo para Raman en muchas aplicaciones. De manera conveniente, de hecho, la resolución espectral global de todo el dispositivo 12 viene determinada sobre todo por las características y dimensiones del espectrógrafo 30 utilizado. Preferentemente, la resolución espectral global del dispositivo 12 puede estar comprendida entre 0,2-0,5 nm. De manera apropiada, para el análisis de muchos gases de uso común esta resolución es suficiente, por ejemplo, para el análisis de gases combustibles tales como el gas de red o el biogás.

40 [0077] En estos casos, las líneas o bandas de los distintos componentes: metano, etano, dióxido de carbono, nitrógeno, vapor de agua están bien separadas y son distinguibles con estas resoluciones.

45 [0078] De manera conveniente, para el uso del láser de diodo violeta/azul, el ancho de banda de 1-2 nm necesita una corrección apropiada.

50 [0079] De manera conveniente, un ejemplo de corrección se muestra en la solicitud de patente US20060176478, en donde dicha corrección se logra mediante el uso de una rejilla de difracción colocada flujo abajo del láser que actúa como un filtro espectral. Sin embargo, esta rejilla constituye un elemento óptico adicional que complica la configuración óptica.

55 [0080] De forma ventajosa, según una posible forma de realización de la presente invención, la corrección puede llevarse a cabo con métodos de cálculo, utilizando técnicas de deconvolución espectral.

[0081] Como es bien conocido, la deconvolución es un procedimiento matemático ampliamente utilizado en diversos sectores, por ejemplo, para mejorar la resolución de imágenes deterioradas por diversas aberraciones.

60 [0082] El procedimiento de deconvolución consiste esencialmente en filtrar de manera adecuada los componentes espectrales de una señal reduciendo su baja frecuencia y realzando su alta frecuencia. En general, la deconvolución es una operación que tiende a disminuir la relación entre señal y ruido. De manera conveniente, sin embargo, este efecto puede reducirse en gran medida si la función aberrante se conoce con alta precisión, llevando a cabo de este modo una deconvolución restringida. De forma ventajosa, la función aberrante está representada por la función de ancho de banda del láser utilizado. Preferentemente, esta función puede medirse con el mismo espectrógrafo 30

utilizado para la detección de los componentes Raman, ya que está contenida en el componente Rayleigh difundido por el gas que, tal como es bien sabido, tiene exactamente el mismo espectro que la radiación láser.

5 [0083] De forma ventajosa, de conformidad con una posible forma de realización, el dispositivo 12 puede comprender un separador de haz 56 adecuado para deflectar una parte del haz láser que sale desde la fuente láser multimodo 16, y para enviarlo a un medidor 58 conectado a la unidad de control y/o procesamiento 34. Preferiblemente, el separador de haz 56 desvía una parte -en particular una pequeña parte- del haz láser que sale desde la fuente láser 16 y lo envía al medidor 58.

10 [0084] De manera conveniente, el medidor 58 puede estar constituido, por ejemplo, por un fotodiodo y mide la intensidad del haz. La intensidad emitida por un láser, especialmente si es multimodo, puede presentar fluctuaciones debidas a diversas inestabilidades que se originan en la cavidad láser. De forma ventajosa, utilizando la señal del medidor 58, la unidad de control y/o de tratamiento, está configurada para compensar 34 estas fluctuaciones y obtener una señal estable.

15 [0085] De forma ventajosa, dicho procedimiento de compensación de las fluctuaciones de intensidad del haz láser emitido por la fuente láser 16 puede realizarse prácticamente en tiempo real.

20 [0086] De forma ventajosa, dicho procedimiento de compensación de las fluctuaciones de intensidad del haz láser emitido por la fuente láser puede ponerse en práctica de manera que la señal correspondiente a una emisión efectuada en el instante "t" por el emisor 14 de la fuente 16 y luego detectada por el detector 32 se compense con la señal correspondiente a una emisión efectuada en el mismo instante "t" por el mismo emisor 14 y detectada por el medidor 58.

25 [0087] Por ejemplo, durante dicho procedimiento de compensación es posible dividir el valor de intensidad medido por el detector 32 por el valor de intensidad detectado por el medidor 58, y preferentemente el correspondiente a la emisión efectuada por el mismo emisor 14 en el instante "t".

30 [0088] De forma ventajosa, la lente de enfoque 24 puede estar fabricada de vidrio óptico especial, por ejemplo, sílice fundido ultravioleta (UVFS), para reducir la fluorescencia causada por el vidrio. De forma ventajosa, la lente de enfoque 24 está cubierta en una o, preferiblemente, en ambas superficies con capas antirreflectantes tradicionales (AR) con el fin de minimizar la reflectividad. De manera adecuada, las capas antirreflectantes pueden estar fabricadas de materiales y espesores definidos para minimizar la reflectividad precisamente en la longitud de onda de la radiación emitida por el láser y, de esta manera, se minimiza de manera ventajosa la luz difusa.

35 [0089] Preferiblemente, la lente de enfoque 24 puede ser una lente convexa.

40 [0090] Preferentemente, la lente de enfoque 24 puede instalarse directamente en las paredes externas de la célula de análisis 18. De manera preferible, durante el análisis, una cara de la lente de enfoque 24 está en contacto con el gas a analizar, mientras que la otra cara está en contacto con el entorno externo de dicha cámara.

45 [0091] De forma ventajosa, no se interponen otros elementos ópticos entre la lente de enfoque 24 y el emisor láser 14. Preferiblemente, solamente un separador de haz 56 puede interponerse entre la lente de enfoque 24 y el emisor láser 14, de manera ventajosa para el propósito descrito con anterioridad.

[0092] Preferiblemente, según una posible forma de realización, la zona focal 26, en donde el haz láser es enfocado por la lente de enfoque 24, puede tener una forma alargada de reloj de arena. De este modo, la interacción con el gas a analizar en el interior de la célula 18 es máxima, siendo también máxima la intensidad del haz láser.

50 [0093] De manera conveniente, en el caso de los láseres multimodo 16, las dimensiones de la zona focal 26 en términos de diámetro D y de longitud L vienen determinadas por la divergencia α (radianes) del haz láser, por su diámetro d y por la longitud focal f de la lente de enfoque 24.

55 [0094] Preferentemente, el diámetro D de la zona focal 26 viene dado por $D = \alpha \cdot f$ mientras que la longitud L es aproximadamente proporcional a f^2/d . Preferiblemente, la lente de enfoque 24 tiene una distancia focal f pequeña, por ejemplo, de aproximadamente 30 a 50 mm.

60 [0095] De manera conveniente, en el caso de los láseres de estado sólido multimodo 16 la divergencia típica puede ser de aproximadamente 1-2 mrad, de modo que con una lente focal de 50 mm se obtiene una zona focal 26 y, por tanto, una fuente Raman con $D = 100 \mu\text{m}$ y $L = 6-7 \text{ mm}$.

[0096] De manera conveniente, para los láseres de diodo 16, en cambio, la divergencia α es muy grande y, además, el haz emitido no tiene simetría circular sino que es elíptico y hay por lo tanto dos divergencias diferentes respectivamente en direcciones paralelas o perpendiculares a la unión del diodo. De forma ventajosa, esta asimetría

puede corregirse con lentes adecuadas y hacer que el haz sea circular; convenientemente, en este caso, se aplican las mismas consideraciones anteriores.

5 [0097] En los sistemas de la técnica anterior, las células utilizadas para Raman en gases utilizan ventanas adecuadas para que el haz láser entre y salga de la célula. Sin embargo, el paso de un haz láser a través de un material (por ejemplo, vidrio) de una ventana genera de manera inevitable una emisión de radiación de fluorescencia que, indeseablemente, perturba la débil señal Raman emitida. La técnica conocida ha intentado subsanar este problema; por ejemplo, en la patente US4676639, para superar este inconveniente, la célula está provista de pantallas adecuadas (deflectores) que reducen la luz difusa.

10 [0098] De conformidad con una posible forma de realización de la presente invención, la célula 18 puede estar libre de ventanas atravesadas por el haz láser.

15 [0099] Preferiblemente, dicha célula 18 puede tener dimensiones particularmente compactas. Por ejemplo, dicha célula 18 puede tener una forma prácticamente cilíndrica, y tener un diámetro de aproximadamente 10 a 20 mm, y una longitud de aproximadamente 30 a 100 mm. De forma ventajosa, la célula 18 puede orientarse con la dirección principal prácticamente paralela a la dirección del haz láser que entra en la propia célula.

20 [0100] La célula de análisis 18 comprende un obturador 36 del haz láser adecuado para absorber totalmente el haz láser sin difundir radiación espuria. En particular, el obturador del haz 36 absorbe prácticamente por completo la radiación del láser que ha atravesado la zona focal 26.

25 [0101] De forma ventajosa, en una posible forma de realización (véase Figura 3), el obturador de haz 36 consiste en una sección tubular. Preferiblemente, dicha sección tubular está realizada de cobre ya que el cobre tiene una alta absorción para la radiación verde y azul, además, de tener un alto coeficiente de conductividad térmica.

30 [0102] Teniendo en cuenta que incluso una fracción muy pequeña de la radiación puede difundirse e ir a perturbar la débil radiación Raman, los obturadores tradicionales son grandes o deben colocarse lejos de la célula precisamente para minimizar la aportación de la luz difundida. De forma ventajosa, en una posible forma de realización de la presente invención, para tener un obturador de haz 36 que sea simple y compacto (teniendo de este modo un dispositivo 12 que sea simple y compacto), manteniendo al mismo tiempo una absorción eficiente de la luz difusa y el intercambio térmico, el obturador de haz 36 está definido por una sección tubular, preferiblemente de cobre, conformada de manera que presente una trayectoria prácticamente curva, preferiblemente prácticamente en espiral o helicoidal. En particular, de este modo, la radiación láser queda efectivamente atrapada y el calentamiento producido por la misma es efectivamente eliminado por toda la superficie externa de la sección tubular.

35 [0103] En particular, el obturador de haz 36 del dispositivo 12, según la invención, es por lo tanto más ventajoso que los tradicionales que, para minimizar la aportación de la luz difusa, tienen dimensiones particularmente grandes o que deben colocarse lejos de la célula, causando de este modo un aumento no deseado de las dimensiones de todo el dispositivo.

40 [0104] De forma ventajosa, dicha sección tubular, preferentemente de cobre, que define el obturador de haz 36 puede soldarse a la pared externa de la célula 18 con el fin de impedir el escape del gas.

45 [0105] De forma ventajosa, en una posible forma de realización (véase, por ejemplo, la Figura 3), la sección tubular que define el obturador de haz 36 también define el conducto de salida de gas 22 desde la célula de análisis 18 y/o el conducto de entrada 20 del gas a analizar dentro de la célula de análisis 18.

50 [0106] De manera conveniente, el obturador de haz 36 puede insertarse/instalarse, al menos en parte o preferiblemente por completo, dentro de la célula de análisis 18.

55 [0107] Preferiblemente, de conformidad con una posible forma de realización de la presente invención, la célula de análisis 18 puede estar completamente libre de ventanas ópticas atravesadas por el haz láser y la estanqueidad del gas solamente es necesario a la entrada del haz sólo en la lente de enfoque 24.

[0108] De manera conveniente, la célula de análisis 18 está desprovista -en su interior- de pantallas o espejos y, ventajosamente, existe una única ventana, es decir, la ventana 27, que es adecuada para ser atravesada por la radiación Raman que sale desde dicha célula de análisis 18.

60 [0109] Preferiblemente, según una posible forma de realización de la presente invención, la célula de análisis 18 puede estar libre de ventanas ópticas atravesadas por el haz láser emitido por la fuente 16 y el sellado para el gas se realiza a la entrada de dicho haz por la misma lente de enfoque 24 y a la salida del haz directamente por el obturador de haz 36.

65 [0110] De manera conveniente, la lente de enfoque 24 se proporciona en una pared de la célula 18 que se enfrenta a aquella en donde está montado el obturador de haz 36.

[0111] De forma ventajosa, la lente de enfoque 24 está orientada hacia la fuente láser 16. De forma ventajosa, la fuente de láser 16, la lente de enfoque 24, y la zona focal 26 pueden estar alineadas entre sí, y preferiblemente también están alineadas con el obturador de haz 36.

[0112] De manera conveniente, la ventana 27 se proporciona en una pared de la célula 18 que se enfrenta al grupo de formación de imágenes 28.

[0113] De forma ventajosa, según una posible forma de realización, el grupo de formación de imágenes 28 puede comprender una lente de colimación 38, un filtro de luz láser 40, y una lente de enfoque 42. De forma ventajosa, la lente de colimación 38 tiene su foco coincidente con la fuente Raman 26, y la lente de enfoque 42 es adecuada para formar la imagen de la fuente Raman 26 en el plano de entrada del espectrógrafo 30.

[0114] De forma ventajosa, de conformidad con una posible forma de realización no mostrada, al menos una parte o la totalidad del grupo de formación de imágenes 28 se aloja dentro de la célula 18. De forma ventajosa, de conformidad con una posible forma de realización no mostrada, en lugar de la ventana 27 de la célula 18 -tal como se ha descrito con anterioridad- puede proporcionarse una lente, preferiblemente la lente de colimación 38 o puede proporcionarse directamente el grupo de formación de imágenes 18. De forma ventajosa, en este caso, la estanqueidad del gas en correspondencia con la salida de la radiación Raman desde la célula de análisis 18, se obtiene por medio de una lente, preferiblemente de una lente de colimación 38.

[0115] De forma ventajosa, un haz casi paralelo sale desde la lente de colimación 38, que es una condición mejor para el funcionamiento del filtro 40 que preferentemente puede, por ejemplo, ser un filtro de tipo borde.

[0116] Como es bien conocido a partir de las relaciones ópticas, las dimensiones de la imagen están en relación con las dimensiones de la fuente Raman 26 en la relación f_{42}/f_{38} en donde f_{42} es la longitud focal de la lente de enfoque 42 del grupo de formación de imágenes 28 y f_{38} es la longitud focal de la lente de colimación 38. Preferentemente, con una relación f_{42}/f_{38} inferior a 1, se produce una reducción y, por tanto, la imagen de la fuente Raman 26 en el plano de entrada del espectrógrafo 30 puede reducirse de manera adecuada, con una ventaja considerable para el rendimiento del propio espectrógrafo 30.

[0117] De forma ventajosa, según una posible forma de realización, el espectrógrafo 30 puede comprender un plano de entrada 44 que contiene una ranura de entrada 46, una primera lente 48 que tiene su foco en el plano de entrada 44, una rejilla de difracción 50, y una segunda lente 52 adecuada para hacer converger los rayos difractados procedentes de la rejilla de difracción 50 en un plano de salida 54, en donde se forma de este modo el espectro.

[0118] De manera adecuada, el espectrógrafo 30 es el instrumento utilizado para separar los distintos componentes espectrales presentes en la imagen Raman que se forma en el plano 44 que contiene la ranura de entrada 46.

[0119] De forma adecuada, las principales características de un espectrógrafo 30 son:

- apertura angular de entrada Ω ,
- dispersión D^* , y
- resolución R.

[0120] De manera conveniente, la apertura angular de entrada Ω está vinculada a la luminosidad del instrumento, es decir, a su capacidad para recoger la luz: cuanto mayor sea Ω , más luminoso y, por tanto, más eficaz será el espectrógrafo 30.

[0121] De manera conveniente, el espectrógrafo 30 tiene el valor de Ω tan alto como sea posible, preferentemente entre 0,1 y 0,8 estereorradianes y más ventajosamente entre 0,3 y 0,8 estereorradianes, lo que es ventajoso para la aplicación Raman en gases, en donde, debido a la débil señal Raman, es importante recoger tanta radiación como sea posible y luego operar con un instrumento dispersor con alto poder de recogida angular. De manera conveniente, la dispersión D^* indica cómo de separadas están las diferentes componentes espectrales en el plano de salida 54 donde se forma el espectro.

[0122] De manera conveniente, la resolución R indica la capacidad de separar dos componentes espectrales separados por una pequeña diferencia en longitudes de onda $\delta\lambda$. De forma adecuada, el elemento de dispersión está definido por la rejilla de difracción 50. De forma ventajosa, según una posible forma de realización, la rejilla de difracción 50 puede funcionar en reflexión e iluminada con luz paralela.

[0123] De manera conveniente, para este propósito, la primera lente 48 del espectrógrafo 30 tiene su foco en el plano de entrada 44 en donde se forma la imagen; la segunda lente 52 hace converger los rayos difractados por la rejilla de difracción 50 en el plano de salida 54 en donde se forma el espectro.

- [0124]** De forma ventajosa, la primera lente 48 y la segunda lente 52 tienen una gran apertura, por ejemplo, con una "f" que está prácticamente comprendida entre 2 y 1, con el fin de obtener un valor Ω especialmente grande, en particular 0,3-0,8 estereorradianes.
- 5 **[0125]** De forma ventajosa, según una posible forma de realización, la primera lente 48 y la segunda lente 52 pueden ser lentes fotográficas. En particular, estas lentes, tan extendidas en el mercado, son perfectamente adecuadas para su uso como primera y segunda lentes 48, 52: son de gran apertura, tienen una corrección perfecta de las aberraciones y no son costosas.
- 10 **[0126]** De forma ventajosa, las distancias focales f_{48} (es decir, la distancia focal de la primera lente 48) y f_{52} (es decir, la distancia focal de la segunda lente 52) son diferentes entre sí. De forma ventajosa, las distancias focales pueden ser $f_{52} < f_{48}$ y preferiblemente $f_{52} = \frac{1}{2} f_{48}$. De esta forma, el sistema óptico formado por la primera lente 48 y la segunda lente 52 forma en el plano de salida espectral 54 una imagen del plano de entrada 44 y, por tanto, también de la imagen Raman reducida en un factor 2.
- 15 **[0127]** Esta solución es ventajosa en comparación con la solución más utilizada, es decir con $f_{52} = f_{48}$, en efecto la dispersión D^* vinculada a la potencia dispersiva de la rejilla y el valor de f_{52} disminuye en consecuencia pero la resolución R sigue siendo la misma.
- 20 **[0128]** De forma ventajosa, el espectro completo de la señal Raman se extiende sobre una longitud reducida a la mitad, lo que permite utilizar un detector 32 más pequeño con un ahorro en términos de coste y de potencia disipada.
- [0129]** De manera conveniente, la resolución R está en cambio ligada al poder de resolución de la rejilla 50 y a la anchura de la ranura de entrada 46. De hecho, el sistema óptico del espectrógrafo 30 puede considerarse que forma diferentes imágenes de la ranura de entrada 46 en el plano de salida espectral 54, cada una en correspondencia a una longitud de onda λ diferente (líneas o bandas espectrales), reducidas por la reducción (por ejemplo, a la mitad).
- 25 **[0130]** De forma ventajosa, según una posible forma de realización, si la imagen Raman es suficientemente delgada, por ejemplo, tal como en el caso ilustrado, el espectrógrafo puede carecer de ranura de entrada 46 (modo sin ranura). Esto tiene la gran ventaja de permitir que toda la imagen de la fuente Raman 26 entre en el espectrógrafo 30 sin ninguna pérdida de flujo luminoso. De manera conveniente, en este caso, la ranura de entrada 46 funciona como un simple diafragma.
- 30 **[0131]** De forma ventajosa, según una posible forma de realización, el detector 32 puede colocarse en el plano espectral 54.
- 35 **[0132]** De manera conveniente, el detector 32 es un detector bidimensional y, en particular, incluye un sensor de imagen y, en particular, proporciona como salida una imagen digital 60, es decir, una matriz de píxeles. Por ejemplo, una imagen típica 60 se muestra en la Figura 2a.
- 40 **[0133]** De forma ventajosa, el tamaño de píxel del detector 32 es pequeño, preferiblemente de 5 a 20 micras y, más preferiblemente, de unas 5 a 10 micras, para no degradar la resolución espectral R .
- 45 **[0134]** De manera conveniente, el detector 32 puede ser un CCD eventualmente refrigerado.
- [0135]** De manera conveniente, el detector 32 puede ser un sensor de tipo CMOS no refrigerado. Lo que antecede es particularmente ventajoso ya que los sensores CMOS están muy extendidos y se utilizan en muchas aplicaciones industriales y de consumo y, además, son muy resistentes y tienen un bajo coste.
- 50 **[0136]** De manera conveniente, la unidad de control y/o procesamiento 34 está configurada para proporcionar el espectro Raman completo con todos sus componentes espectrales a partir de la imagen digital 60 formada en el detector bidimensional 32.
- 55 **[0137]** De forma ventajosa, todo el dispositivo 12 puede estar contenido prácticamente en una mesa óptica. De manera conveniente, en una posible forma de realización, la unidad de control y/o procesamiento 34 también puede colocarse de manera remota con respecto al dispositivo de adquisición de espectro Raman.
- 60 **[0138]** De forma ventajosa, en una posible forma de realización, la unidad de control y/o procesamiento 34 del dispositivo 12 puede configurarse para compensar las aberraciones espaciales creadas por la óptica del dispositivo de adquisición de espectro Raman, preferiblemente el espectro Raman de un gas. Preferiblemente, la unidad de control y/o procesamiento 34 del dispositivo 12, tal como se ha descrito con anterioridad, puede configurarse para poner en práctica un método tal como el que se describe a continuación.
- 65 **[0139]** Las ventajas que pueden lograrse con un dispositivo y un procedimiento según la presente invención son, por lo tanto, ahora evidentes.

[0140] En particular, se ha puesto a disposición un dispositivo que es mucho menos costoso que los dispositivos de la técnica anterior y, además, son resistentes y eficaces.

5 [0141] Con las optimizaciones descritas, se ha hecho disponible un dispositivo con una alta sensibilidad en la medición.

[0142] Además, puesto que el dispositivo es muy simple, también puede ser utilizado para aplicaciones industriales.

10 [0143] De manera conveniente, el dispositivo 12 -tal como se ha descrito con anterioridad- configurado para obtener una imagen digital 60 del espectro Raman, o en general cualquier otro dispositivo de adquisición de espectro Raman que esté configurado para generar una imagen digital del espectro Raman como salida, puede estar provisto de una unidad de procesamiento en donde se cargue y/o ejecute un software que ponga en práctica un método para procesar dicha imagen para obtener un espectro Raman optimizado.

15 [0144] Preferiblemente, dicho método de procesamiento de imagen está configurado para compensar las aberraciones espaciales creadas por la óptica del dispositivo de adquisición de espectro Raman, preferiblemente del espectro Raman de un gas.

20 [0145] De manera adecuada, la unidad de procesamiento puede estar integrada en el dispositivo de adquisición de imágenes que comprende el espectro Raman, preferiblemente de un gas, y/o puede ser una unidad separada y dedicada. De manera adecuada, el método, según la invención, está configurado para recibir en la entrada una imagen digital de un espectro Raman y también la aportación de la luz difusa.

25 [0146] En particular, el método según la invención puede utilizarse para procesar una imagen digital, que incluye un espectro Raman y también la aportación de la luz difusa, y que fue adquirida con el dispositivo 12 tal como se ha descrito con anterioridad o con otro dispositivo de adquisición del espectro Raman provisto de un detector de tipo bidimensional y/o que comprende un sensor de imagen para formar dicha imagen digital.

30 [0147] De manera conveniente, el espectro obtenido con el dispositivo 12 de la presente invención o con otros dispositivos en general, siempre que estén equipados con un detector de tipo bidimensional y/o que comprendan un sensor de imagen, se extiende a lo largo del eje x del detector (eje espectral), mientras que a lo largo del eje y (eje espacial) se forma la imagen del lado largo de la fuente, véase Figuras 2a, 4-6.

35 [0148] La imagen digital 60 obtenida por el detector del dispositivo de adquisición del espectro Raman comprende una o más bandas espectrales Raman 62, que pueden estar ligeramente curvadas debido a las aberraciones de la óptica del grupo de formación de imágenes 28, y en particular, por ejemplo, en el dispositivo 12 descrito con anterioridad, debido a la aberración residual de la primera lente 48 y de la segunda lente 52 que tienen una gran apertura. De manera conveniente, tal como se muestra en las Figuras 4 a 6, en la imagen digital 60 detectada por el detector 32, las bandas espectrales 62 no ocupan la totalidad del espacio/desarrollo a lo largo del eje y, sino que son enfocadas por la óptica del grupo de formación de imágenes 28 dentro de una banda central 65 prácticamente horizontal (y por tanto, prácticamente paralela al eje espectral X), que de manera preferible puede estar prácticamente centrado con respecto al detector 32.

45 [0149] En particular, en la imagen 60, fuera de dicha banda central 65 que contiene las bandas espectrales Raman 62 y -más en detalle- en las dos bandas exteriores 67, prácticamente puede no haber aportaciones a la intensidad medida debidas a las bandas espectrales Raman 62, sino solamente aportaciones debidas a la luz difusa que no es eliminada por los elementos ópticos del dispositivo de adquisición del espectro Raman y que prácticamente presenta todos los componentes espectrales, pero no necesariamente en la misma proporción y/o intensidad.

50 [0150] De manera conveniente, la banda 63 (véase Figuras 2a, 2b, 2c) debido a la radiación a la longitud de onda del láser λ_L procedente del residuo de transmisión a través del filtro de luz láser 40, puede también estar presente en la imagen digital 60 mostrada en las Figuras 1 y 3.

55 [0151] De manera conveniente, tal como se ha mencionado, se da a conocer un método para procesar una imagen digital 60 - que comprende al menos un espectro Raman 62, y también la aportación de luz difusa - para obtener un espectro Raman optimizado, y en particular filtrado por la aportación de luz difusa.

[0152] De manera conveniente, el método puede ponerse en práctica en una unidad de procesamiento que comprende un procesador electrónico.

60 [0153] De forma ventajosa, dicho método permite mejorar/identificar las aportaciones del espectro Raman de una imagen digital 60 creada por/en un detector bidimensional, y ello para poder a continuación realizar evaluaciones cuantitativas sobre la composición de la muestra de gas analizada.

65 [0154] En particular, el método para procesar la imagen 60 comprende las etapas siguientes:

- 5 - poner a disposición una imagen digital 60, tal como es detectada por un detector bidimensional de un dispositivo de adquisición de espectro Raman, y que comprende al menos una banda espectral Raman 62 tal como es detectada por el detector, y que comprende asimismo la aportación/ruido definida por la luz difusa que es inevitablemente recogida durante la adquisición de dicha al menos una banda espectral Raman 62,
- 10 - enderezar y/o trasladar en sentido horizontal de dicha al menos una banda espectral 62 y, en particular, de la presente en el interior de la banda horizontal 65 de la imagen 60 (es decir, de la banda horizontal "ideal" ocupada solamente por las bandas espectrales 62); en particular, dicha al menos una banda espectral 62 puede curvarse debido a las aberraciones ópticas del dispositivo de adquisición, por ejemplo, debido a las aberraciones de las lentes 48 y 52,
- 15 - eliminación de la aportación de la luz difusa presente en el interior de la misma imagen 60 y, en particular, debido a la luz difusa por los diferentes componentes del dispositivo de adquisición del espectro Raman; en particular, se calcula el valor de la intensidad de la luz difusa en las bandas exteriores 67 sin dicha al menos una banda espectral Raman 62 y se resta de los valores de los píxeles de la banda espectral 62, obteniendo de este modo una banda espectral Raman 62 optimizada sin aportación de la luz difusa,
- 20 - integración/suma de los valores de intensidad de todos los píxeles de dicha al menos una banda espectral 62 correspondiente, previamente rectificadas, para obtener de este modo un valor y/o un vector de datos representativo de la intensidad de dicha al menos una banda espectral Raman.

25 **[0155]** En particular, el color -por ejemplo, en la escala de grises- de cada píxel de la imagen digital 60 es representativo de la intensidad luminosa detectada por un detector bidimensional de un dispositivo de adquisición de espectro Raman.

30 **[0156]** De manera conveniente, en este método, la integración/suma de los valores de intensidad de los píxeles se lleva a cabo preferiblemente a continuación con respecto a la eliminación de la aportación de la luz difusa, sin embargo - de manera alternativa - podría llevarse a cabo con anterioridad.

35 **[0157]** Preferiblemente, en una posible forma de realización, el enderezamiento y/o traslación horizontal de dicha al menos una banda espectral Raman 62 se realiza siempre por defecto, es decir, sin haber calculado previamente la posible curvatura de la banda correspondiente.

40 **[0158]** Preferiblemente, en una posible forma de realización, el enderezamiento y/o traslación horizontal de dicha al menos una banda espectral Raman 62 prevé la traslación horizontal (desplazamiento) de cada fila horizontal de píxeles de la imagen digital 60 a procesar en un número predefinido de píxeles, que ha sido adecuada y previamente calculado y definido sobre una imagen de calibración previamente adquirida con un gas conocido (por ejemplo, nitrógeno) y utilizando el mismo dispositivo de adquisición óptica que generó la imagen digital 60 a procesar. De forma ventajosa, el número predefinido de píxeles para la traslación (desplazamiento) para cada fila de la imagen digital 60 a procesar se extrae desde una tabla de consulta -u otra estructura de datos organizada de manera adecuada- generada en una imagen de calibración adquirida previamente con un gas conocido (por ejemplo, nitrógeno) y utilizando el mismo dispositivo de adquisición óptica que generó la imagen digital 60 a procesar.

45 **[0159]** Preferiblemente, en una posible forma de realización, el enderezamiento horizontal y/o la traslación de las bandas espectrales Raman 62 tiene lugar mediante un algoritmo. De manera preferible, este algoritmo puede configurarse para:

- 50 - identificar para cada fila horizontal de una imagen de calibración (adquirida previamente con un gas conocido y utilizando el mismo dispositivo de adquisición óptica que generó la imagen digital 60 que se va a procesar) el píxel de dicha fila que tiene el valor de intensidad máximo; en particular, para cada fila horizontal de píxeles a lo largo del eje Y, se identifica la coordenada X_{max} del píxel para el que la intensidad (es decir, el valor del píxel) es máxima, es decir, I_{max} ; preferiblemente, esto puede llevarse a cabo mediante procedimientos conocidos de búsqueda de datos y/o interpolación,
- 55 - generar una tabla de consulta -u otra estructura de datos organizada de manera adecuada- en donde cada fila horizontal de píxeles Y se asocia con la correspondiente coordenada X_{max} -tal como se ha identificado con anterioridad- del píxel que tiene la intensidad máxima u otro valor calculado a partir de dicha coordenada X_{max} ,
- 60 - trasladar horizontalmente en la imagen digital 60 que se va a procesar, para cada fila horizontal de píxeles Y, una parte o la totalidad de la fila horizontal de píxeles sobre la base de un valor correspondiente extraído de la tabla de consulta/estructura de datos; en particular, para cada fila horizontal de píxeles Y de la imagen digital 60, se utiliza para la traslación del valor asociado/derivado de la coordenada X_{max} , que en la tabla de consulta/estructura de datos está asociado con la misma fila horizontal correspondiente de píxeles Y que se procesa.

65 **[0160]** De manera conveniente, por tanto, cada fila de la imagen 60 se desplaza un número predefinido de píxeles y/o se centra en una posición predefinida, causando así el enderezamiento de la banda espectral 62.

[0161] De forma ventajosa, la eliminación de la aportación de la luz difusa puede comprender las siguientes etapas:

- 5 - cálculo de la aportación de la luz difusa, en particular en las bandas exteriores 67 sin la banda espectral Raman 62 y por lo tanto, fuera de la banda central 65 en donde se enfocan una o más bandas espectrales Raman 62; preferentemente, por ejemplo, el cálculo de la aportación de la luz difusa puede llevarse a cabo promediando los valores de intensidad de píxel de una o ambas (es decir por encima y/o por debajo) de las bandas exteriores 67 y que estén alineadas verticalmente con una columna 69 de píxeles que atraviese la banda espectral 62, o bien el promedio de los valores de intensidad de los píxeles puede realizarse considerando siempre los píxeles de una o de ambas (es decir, por encima y/o por debajo) de las bandas exteriores 67 y que afecten a una zona (es decir, la columna 69 y las columnas adyacentes a esta última) alineada verticalmente con la banda espectral Raman 62,
- 10
- 15 - la aportación de la luz difusa así calculada se sustrae de los valores de intensidad de los píxeles de la banda espectral Raman 62, y preferentemente de los píxeles de al menos una o cada columna 69 que compone la banda espectral Raman 62, obteniéndose de este modo una banda espectral Raman 62 o una columna 69 sin la aportación de la luz difusa.

[0162] De forma ventajosa, en la imagen digital 60 que comprende las bandas espectrales 62, las partes por encima de la línea 66 y por debajo de la línea 64 contienen información relativa a la luz espuria siempre presente en un dispositivo de adquisición del espectro Raman y procedente de diferentes fuentes tales como, por ejemplo, la luz láser que no está completamente bloqueada por el filtro de reducción (por ejemplo, por el filtro 40 del dispositivo 12), o la luz de fluorescencia debida a la interacción del haz láser con la lente de enfoque 24. Por lo tanto, de manera ventajosa, al sustraer del espectro esta aportación, se obtiene un espectro Raman de gas más veraz.

[0163] De manera conveniente, la integración/adición se efectúa para un grupo de píxeles seleccionados en función de la intensidad de la señal asociada a los mismos y, preferentemente, pertenecientes a la misma columna 69 (es decir, alineados verticalmente) que atraviesa/compone la banda espectral 62. Preferentemente, se seleccionan los píxeles que tienen una intensidad superior a un valor predefinido, que puede definirse y/o calcularse de manera ventajosa sobre la base del valor mínimo de la banda espectral 62 del que se ha sustraído la aportación de la luz difusa, y/o con respecto al valor máximo de la banda 62 convenientemente calculado en una columna 69 correspondiente y/o en las columnas adyacentes.

[0164] De forma ventajosa, la integración/suma se lleva a cabo para un grupo de píxeles, alineados verticalmente, y comprendidos entre una línea horizontal inferior 64 y una línea horizontal superior 66 de forma que se incluya prácticamente entre las dos líneas 64, 66 la parte que contiene la señal útil y más representativa de la banda Raman 62. Preferiblemente, las líneas 64 y 66 se definen de manera que solamente encierran los píxeles de la misma columna 69 (es decir, alineados verticalmente), o de varias columnas muy próximas entre sí, que tienen valores de intensidad no inferiores, por ejemplo, a aproximadamente el 1-5% del valor máximo de píxel de la misma columna.

[0165] De forma ventajosa, además, en la etapa de integración/adición de las intensidades de los píxeles de la banda espectral 62, las regiones de la imagen digital 60 en las que todavía están presentes componentes de luz difusa, que pueden identificarse de manera adecuada porque se desvían del valor de fondo de un valor de intensidad predefinido, o porque están situadas en regiones/zonas específicas de la propia imagen, o porque tienen una intensidad igual o inferior a un valor predefinido calculado con respecto al valor máximo de la banda espectral 62 correspondiente.

[0166] De forma ventajosa, en una forma de realización, el método prevé:

- 50 - integrar la señal de intensidad de todos los píxeles de cada banda espectral 62, previamente enderezados, en la banda 65 definida entre una línea horizontal inferior 64 y una línea horizontal superior 66, con el fin de incluir, entre las dos líneas 64, 66, la parte que contiene la señal útil de la banda espectral Raman 62 correspondiente, o bien, mantener así un vector de datos representativo de la intensidad del espectro Raman,
- 55 - sustraer del espectro obtenido en el punto anterior la aportación de la luz difusa convenientemente calculada sobre las partes de la imagen situadas por encima de la línea superior 66 y por debajo de la línea inferior 64, y preferentemente alineadas prácticamente en vertical con la banda espectral 62 correspondiente, obteniéndose de este modo un espectro Raman 70 optimizado, y en particular un espectro Raman real desprovisto de luz difusa.

[0167] De forma ventajosa, en una posible forma de realización, el método también puede comprender una fase inicial en donde -una vez que la imagen a procesar está disponible- se elimina la señal oscura. De manera conveniente, esta operación puede realizarse grabando una imagen en condiciones de láser apagado con los mismos parámetros de funcionamiento que la imagen de medición y el valor píxel a píxel de la primera se resta de la segunda. De forma ventajosa, esta operación permite eliminar la aportación de la señal térmica debida a las cargas libres que se depositan en los píxeles del sensor.

65

[0168] De forma ventajosa, el método puede comprender también una fase de deconvolución del espectro en donde el espectro Raman adquirido (véase Figura 7b) - y preferiblemente después de ser procesado con las otras etapas del método antes mencionadas - se procesa de manera adicional con el fin de eliminar la dependencia de la forma de la función excitadora, es decir, de la forma de la radiación láser utilizada para la adquisición del espectro Raman. De forma ventajosa, por ejemplo, en el caso del dispositivo 12 de las Figuras 1 y 3, esto permite eliminar la dependencia de la radiación láser emitida por la fuente 16 y detectada convenientemente por el medidor 58.

[0169] De forma ventajosa, en particular en el caso de los láseres de diodo, el método comprende una fase en donde se deconvoluciona el espectro Raman medido 71 (véase la Figura 7b), que inevitablemente hereda la aportación de la radiación láser de bombeo/excitación, para obtener un espectro Raman 72 (véase la Figura 7c) que es independiente del perfil espectral del láser de bombeo (véase la Figura 7a). Para ello, el espectro Raman adquirido/medido 71 (véase la Figura 7b) se deconvoluciona con el espectro 61 del láser de excitación/bomba (véase la Figura 7a) en las mismas condiciones de funcionamiento, que representa por tanto la función de respuesta al impulso en la operación de deconvolución. En particular, esta operación de deconvolución se realiza de manera óptima, minimizando la degradación de la relación entre la señal y el ruido del espectro, utilizando la forma precisa de la banda 63 como una función aberrante (véanse las Figuras 2a-2c) y correspondiente al espectro 61 de la Figura 7a.

[0170] De manera conveniente, esta banda puede registrarse con gran precisión tanto porque es intrínsecamente muy intensa como porque también puede registrarse independientemente del espectro Raman con tiempos de exposición óptimos.

[0171] De manera adecuada, el espectro Raman deconvolucionado 72 (véase la Figura 7c) relativo al gas o mezcla de gases que se va a analizar, se compara, por lo tanto, con uno o más espectros Raman de referencia (preferiblemente también deconvolucionados tal como se ha indicado con anterioridad para eliminar la aportación de la radiación láser de bombeo/excitación) y relativos a gases o mezclas de gases conocidos, para identificar de este modo el gas o mezcla de gases correspondiente.

[0172] El método es particularmente ventajoso porque:

- permite compensar las aberraciones espaciales creadas por la óptica del dispositivo de adquisición del espectro Raman, preferentemente el espectro Raman de un gas,
- permite obtener un espectro Raman más real y veraz, sin la aportación de la luz difusa,
- la corrección de la aportación de la luz difusa se realiza utilizando datos presentes en la misma imagen que contiene el espectro Raman, evitando de este modo el uso de datos relativos a la luz difusa de imágenes tomadas antes o después de la adquisición del espectro Raman; en esencia, el método según la invención, al considerar la luz difusa y el espectro Raman presentes en la misma/única imagen, es particularmente seguro y no se ve afectado por la posible variación de la aportación de la luz difusa en el transcurso del tiempo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un dispositivo óptico (12) para analizar una composición gaseosa que comprende:
- un emisor de radiación de excitación (14) que comprende una fuente láser multimodo (16) configurada para emitir un haz láser;
 - 10 - una célula de análisis (18) adecuada para contener un gas, teniendo dicha célula de análisis (18) un conducto de entrada (20), a través del cual un gas puede fluir hacia el interior de dicha célula de análisis (18), y un conducto de salida (22), a través del cual el gas puede fluir hacia el exterior de la célula de análisis (18); comprendiendo dicha célula de análisis (18) una lente de enfoque (24), adecuada para enfocar dicho haz láser en una zona focal (26) dentro de la célula de análisis (18), actuando dicha zona focal (26) como fuente para la radiación Raman recogida en una dirección perpendicular a la dirección del haz, comprendiendo dicha célula de análisis (18) una ventana (27) y/o una lente adecuada para ser atravesada por dicha radiación Raman,
 - 15 - un grupo de formación de imágenes (28) para la fuente Raman y un espectrógrafo (30); siendo dicho grupo de formación de imágenes adecuado para formar una imagen de la fuente Raman como entrada a dicho espectrógrafo (30); y
 - 20 - un detector (32) adecuado para recoger la imagen del espectro formada por el espectrógrafo (30),
- y **caracterizado por que:**
- 25 - la estanqueidad del gas en el interior de dicha célula de análisis (18) se obtiene, en correspondencia con la entrada del haz láser en dicha célula de análisis (18), mediante dicha lente de enfoque (24),
 - dicha célula de análisis (18) comprende un obturador de haz láser (36) adecuado para absorber totalmente el haz láser sin difundir radiaciones espurias, y
 - 30 - estando la lente de enfoque (24) dispuesta en una pared de la célula (18) orientada hacia una pared de la célula en donde está montado el obturador del haz.
- 35 2. Dispositivo (12) según la reivindicación 1, **caracterizado por que** comprende una unidad de control y/o procesamiento (34) adecuada para aplicar un algoritmo de deconvolución restringida para mejorar la resolución espectral.
- 40 3. Dispositivo (12) según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha fuente láser multimodo (16) es un láser de estado sólido o un láser de diodo.
- 45 4. Dispositivo (12) según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho obturador de haz láser (36) comprende una sección tubular, preferentemente curvada o conformada de forma que defina una trayectoria en espiral.
- 50 5. Dispositivo (12) según reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho obturador de haz láser (36) comprende una sección tubular que define también dicho conducto de entrada (20), a través del cual puede fluir un gas hacia el interior de dicha célula de análisis (18), y/o dicho conducto de salida (22), a través del cual puede fluir el gas desde la célula de análisis (18).
- 55 6. Dispositivo (12) según una o más de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** solamente está presente un separador de haz (56) entre dicho emisor de luz excitadora (14) y dicha lente de enfoque (24).
- 60 7. Dispositivo (12) según una o más de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** dicha célula de análisis (18) no tiene ninguna ventanas óptica atravesada por el haz láser emitido por dicha fuente láser multimodo (16).
- 65 8. Dispositivo (12) según una o más de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** dicho grupo de formación de imágenes (28) comprende una lente de colimación (38), un filtro de luz láser (40), y una lente de enfoque (42); en donde la lente de colimación (38) tiene su foco coincidente con la fuente Raman (26) y la lente de enfoque (42) es adecuada para formar la imagen de la fuente Raman (26) en el plano de entrada del espectrógrafo (30); formando dicho grupo de formación de imágenes (28) una imagen de dicha fuente Raman (26) con reducción para operar dicho espectrógrafo en modo sin ranura.
9. Dispositivo (12) según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** dicho espectrógrafo comprende un plano de entrada (44) que contiene una ranura de entrada (46), una primera lente (48) que tiene su foco en el plano de entrada (44), una rejilla de difracción (50), y una segunda lente (52) adecuada para hacer converger los rayos difractados procedentes de la rejilla de difracción (50) en un plano (54).

10. Dispositivo (12) según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la distancia focal de la primera lente (48) es mayor que la distancia focal de la segunda lente (52), preferentemente siendo aproximadamente el doble.
- 5 11. Dispositivo (12) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** dicho detector (32) es un CMOS no refrigerado.
- 10 12. Dispositivo (12) según una o más de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** comprende un separador de haz (56) adecuado para recoger una parte del haz láser que sale de dicha fuente láser multimodo (16), y para enviarlo a un medidor (58), estando dicho medidor conectado a dicha unidad de control y/o procesamiento (34).







