

I.E.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

04-51043

54. TITULO UN METODO, ELEMENTOS SENSORES Y UNA DISPOSICION PARA LA DETECCION

Y/O ANALISIS DE COMPUESTOS QUE PRESENTEN, SIMULTANEAMENTE, RESO-

NANCIA CUADRUPOLEAR NUCLEAR Y RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR O DOBLE

RESONANCIA CUADRUPOLEAR NUCLEAR

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

⁷ E01N 24/08

71. SOLICITANTE

SPINLOCK S.R.L.

DOMICILIO

CIUDAD DE ALTA GRACIA, (5186) CORDOBA, ARGENTINA

74. APODERADO

RAMIRO CASTRO DUQUE

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

2004-VI-04

PETITORIO

AS: 93.985



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación: 04031043 00000000 Folios: 2/3
 Fecha (Nº): 2004-06-01 17:54:39
 Trámite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

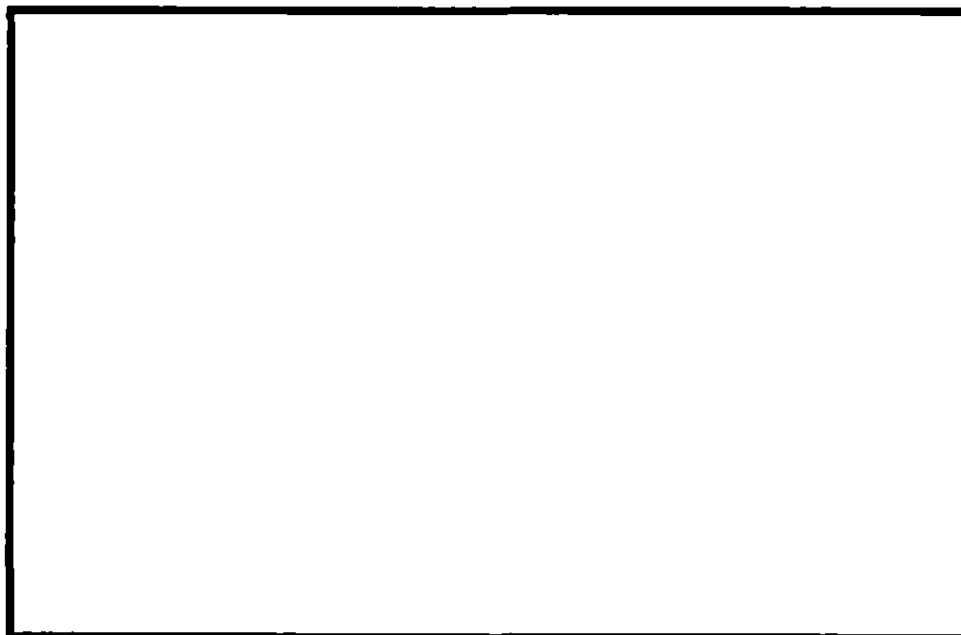
SOLICITUD DE: ☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.			
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: SPINLOCK S.R.L. Dirección: Avda. Del Tamar No. 255, Ciudad de Alta Gracia, (5186) Córdoba, ARGENTINA Nacionalidad o Domicilio: Argentina Lugar de Constitución: Argentina Teléfono: _____ Fax: _____ E-mail: _____		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: RAMIRO CASTRO DUQUE Dirección: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9 Teléfono: 380-2200 Fax: 380-2700 E-mail: _____		IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 170.322 TP 1003
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: Dr. Daniel J. Pusiol Dirección: Avda. Del Tamar No. 255, Ciudad de Alta Gracia, (5186) Córdoba, ARGENTINA Nacionalidad o Domicilio: ARGENTINA		
5 Título (54): UN METODO, ELEMENTOS SENSORES Y UNA DISPOSICIÓN PARA LA DETECCIÓN Y/O ANÁLISIS DE COMPUESTOS QUE PRESENTEN SIMULTANEAMENTE, RESONANCIA CUADRUPOLOAR NUCLEAR Y RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR O DOBLE RESONANCIA CUADRUPOLOAR NUCLEAR			
6 Clasificación Internacional (51) _____			
7 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen AR	(32) Fecha 11-06-2003	(31) Número de Solicitud P03 01 02080
8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los: 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses ☐ Otro ☐			
9 Comprobante de pago No. 04-31.623 y 04-29.668 Fecha 31-05-2004			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.			

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$422.000
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. \$118.000
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. Fotocopia autenticada
- ☒ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☒ Documento de cesión del Inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Resumen.
- ☒ Descripción de la invención.
- ☒ Una o más reivindicaciones.
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredita la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Ante final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Extracto para publicación y Tarjeta de Archivo Temático.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12

NOMBRE: RAMIRO CASTRO DUQUE

FIRMA:

C.C. 170.322 de Bogotá T.P. 1003 del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

M

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radiacion : 04051843 00000000 Folios: 203
Fecha (ONO): 2004-05-01 17:54:30
Tramite : 002 PATENTES / 1 REGISTRO/ 111 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 31,623
FECHA : ABRIL 21 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	NO. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	21732340	21/04/2004	11,906,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
	TOTAL :	\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 04051043 00000000

Folios: 203

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 29,668
FECHA : ABRIL 14 DE 2004

Fecha (RD): 2004-06-01 17:54:39

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: ERED DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	070-00110-6	21740204	14/04/2004	7,050,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NU	118,000.00
	TOTAL :	118,000.00

SON: CIENTO DIEZ Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Folios 5, 6 y 7
tarjetas y
extracto

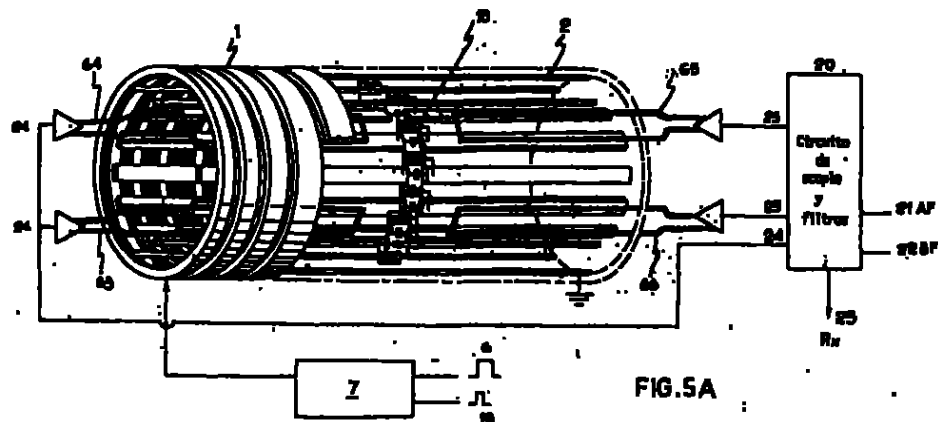
Drigard & Castr
Abogados

Apartado 3692

Cra. 7 18-56
Bogotá - Colombia S.A.

Tel. Conn. 3802200
Tel./Fax: (57.1) 2827976
(57.1) 3802700

rcastro.com.co



arte para
publicar

7

6 X

RESUMEN

2

Un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A capaces de resonar cuadrupolarmente; y un grupo de núcleos de espines B, capaces de resonar magnéticamente, en donde dicho método comprende:

a) aplicar un primer campo magnético H_1 sobre dicho grupo de núcleos de espines A, oscilando dicho campo H_1 en la frecuencia de resonancia cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético H_0 el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante H_1 ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético H_2 que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dicho grupo de núcleos de espines B en dicho campo magnético H_0 ;

b) apagar dicho segundo campo magnético H_0 cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A es máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

c) digitalizar y sumar las señales detectadas mientras H_0 está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para H_1 ;

?

72

d) encender nuevamente el campo magnético H_0 , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e) repetir las etapas b) a d) hasta obtener la relación señal-ruido adecuada para detectar dicho compuesto; y

f) emitir una señal de alarma en el caso de detección positiva o proceder con la detección y/o análisis del siguiente compuesto en el caso de señal negativa.

Más específicamente, el método está relacionado con la detección y/o análisis de compuestos, particularmente explosivos, alcaloides, o lo similar, localizados en diferentes tipos de contenedores, en particular equipajes, envíos postales, o lo similar.

También se divulga un método para la detección y/o análisis de compuestos que presenten, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar, elementos sensores, y una disposición para la detección y/o análisis de compuestos que presenten, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar nuclear o resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear.

?

8 X

**Un método, elementos sensores y una disposición para la detección y/
análisis de compuestos que presenten, simultáneamente, resonancia
cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear ó doble resonancia
cuadrupolar nuclear**

2
El presente invento está relacionado con un método, con elementos sensores, y con una disposición para la detección y/o análisis de compuestos que presenten simultáneamente resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, o doble resonancia cuadrupolar nuclear. Más específicamente, dicho método está relacionado con la detección y/o análisis de compuestos, particularmente explosivos, alcaloides, etc., localizados en diferentes tipos de contenedores, en particular equipajes, envíos postales, etc.

La resonancia cuadrupolar nuclear (RCN), es la respuesta de un determinado compuesto que contiene algún núcleo cuadrupolar, a un pulso de alta frecuencia aplicado "en resonancia". La aplicación específica es detectar explosivos y otras sustancias prohibidas ocultas en equipajes y bultos, los cuales poseen al presente dificultades para su localización. El aparato se presenta, preferentemente, en dos versiones: una para equipajes de mano, es decir en maletines, bolsos, carteras, etc., y la otra para equipajes de mayor tamaño, como por ejemplo, aquellos que son usualmente transportados en las bodegas de aviones.

La técnica de resonancia cuadrupolar es absolutamente inocua para el medio ambiente, para el equipaje y para las personas, ya que involucra la irradiación del equipaje con ondas de radio de muy larga longitud de onda, o de baja frecuencia (del orden de algunos MHz), junto a la aplicación simultánea de pulsos de campo magnético de algunas decenas de Gauss, aún menores que aquellos que se aplican en la conocida técnica de imágenes por resonancia

magnética (MRI). La técnica es de aplicación directa, no requiriendo de preparación previa alguna de los objetos a inspeccionar. El método implica inspecciones de rutina muy rápidas. Típicamente, toma uno o dos segundos verificar la existencia de explosivos en un equipaje o en bultos transportados, sin necesidad de abrirlos, ni que posean contacto alguno con herramientas mecánicas y/o de palpación. No se utilizan radiaciones ionizantes, lo cual evita cualquier peligro sobre equipajes y personas. La detección es unívoca y cada aparato es totalmente computarizado, logrando así facilidad en su operación, sin requerir personal capacitado a tal efecto que deba tomar decisiones subjetivas.

La resonancia cuadrupolar nuclear (RCN), es una técnica espectroscópica, utilizada frecuentemente para análisis químicos y físicos de materiales no metálicos. La respuesta generada por la resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) es característica de las propiedades magnéticas y eléctricas de los núcleos resonantes. El fenómeno de la resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) sólo puede ocurrir en algunos átomos (cuyos núcleos tengan momento cuadrupolar no nulo, es decir con espín $I > 1/2$), y suele ser fácilmente observable cuando los mismos forman parte de materiales cristalinos ó amorfos. De manera que, por ejemplo, todos los explosivos que contengan cloro y/o nitrógeno son potencialmente accesibles a la detección por medio de esta técnica.

Las señales de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) del nitrógeno

?

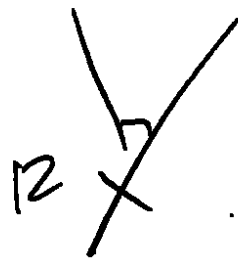
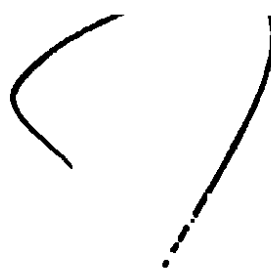
11 X

4 \

en RDX y otros explosivos (ver por ejemplo: V.S. Grechishkin, "NQR device for detecting plastic explosives Mines and Drugs", Applied Physics, Vol. A55, pp. 505-507 (1992)) ya han sido observadas con una sensibilidad suficiente como para formar la base de un detector posible de ser utilizado para investigar tanto bolsos de viaje como paquetes postales cerrados, portadores personales, etc. El fenómeno de resonancia en sustancias nitrogenadas se observa principalmente en el rango de las alta frecuencias, es decir que la detección de los explosivos se realiza por medio de ondas de radio, convenientemente acondicionadas con dispositivos electrónicos especiales. Cada compuesto químico que compone la sustancia explosiva puede poseer una o más frecuencias de resonancia que son generalmente únicas y lo distinguen de los demás compuestos presentes en la naturaleza.

Las propiedades eléctricas y magnéticas de los núcleos atómicos son las que dan lugar al fenómeno de la resonancia cuadrupolar nuclear (RCN). Los núcleos que tienen distribuciones de carga eléctrica esféricamente no simétrica poseen momento cuadrupolar eléctrico. Otra propiedad nuclear es la de poseer momento magnético, el cual es también llamado espín nuclear. La resonancia cuadrupolar nuclear se origina en la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el (gradiente de) campo eléctrico originado por las cargas eléctricas vecinas al núcleo.

?



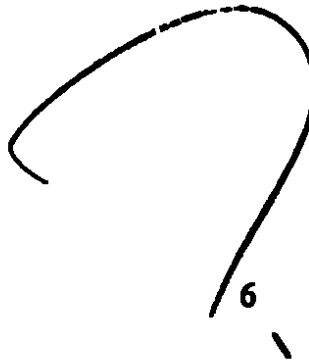
5 \

Para decirlo de una manera gráfica, aunque no rigurosa: cuando un núcleo cuádrupolar experimenta un gradiente de campo eléctrico proveniente del entorno atómico, ocurre como si diferentes partes del núcleo experimentaran un torque que los hacen precesar (rotar) alrededor de la dirección del eje de máxima variación (gradiente) del campo eléctrico en la posición del núcleo cuádrupolar. Este movimiento de precesión "arrastra" al momento magnético nuclear. Si se somete temporalmente a la muestra a un campo magnético oscilante, en sintonía con esta precesión, se puede lograr modificar la orientación del momento magnético nuclear respecto de la dirección del gradiente de campo eléctrico. Tal campo magnético oscilante se logra simplemente colocando la muestra u objeto a detectar cerca de una antena conectada a un generador de radio frecuencia durante un intervalo de tiempo conveniente (típicamente del orden de los microsegundos) que se denomina "pulso de radio frecuencia". Una vez finalizado el pulso, la magnetización de la muestra, que precesa con la frecuencia de resonancia cuádrupolar, produce una señal detectable llamada "señal de inducción por decaimiento libre" que se suele denominar con la sigla FID ("Free Induction Decay").

La frecuencia de precesión mencionada depende de dos parámetros:

- en primer lugar es proporcional al momento cuádrupolar P del núcleo, el cual está a su vez relacionado con la distribución de carga eléctrica





13 ~~10~~

interna de dicho núcleo cuadrupolar. El parámetro P es cero para los casos en que la distribución de cargas del núcleo tiene simetría esférica, es positivo cuando la distribución de cargas es elongada a lo largo del eje principal, y negativo cuando es achatada respecto de dicho eje. Las propiedades de simetría del núcleo imponen que una condición necesaria para que el núcleo tenga P distinto de cero, que el número cuántico de espín (ó número cuántico magnético) tenga un valor mayor que un medio: $I > 1/2$; y

- en segundo lugar, la frecuencia es gobernada por la componente principal del gradiente de campo eléctrico, q .

Por ejemplo, para un grupo de núcleos de spin $I = 3/2$, la frecuencia de resonancia en ausencia de un campo magnético externo viene dada por: $\nu = e^2 q P / 4h$, siendo h la constante de Planck y e la carga del electrón. Para el caso de núcleos con spin $I = 1$, se observan hasta tres frecuencias de resonancias, a saber: $\nu_{\pm} = (3e^2 q P / 4h)(1 \pm \eta/3)$ y $\nu_0 = (e^2 q P / 2h) \eta$, donde η se denomina parámetro de asimetría del gradiente de campo eléctrico.

Con estas definiciones se pretende mostrar que el valor de la frecuencia de resonancia, el cual se puede medir con gran precisión en cualquier experimento de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) es una magnitud característica de la molécula que contiene al núcleo resonante, tal como "una huella digital". Existen en la naturaleza muchos núcleos cuadrupolares diferentes.



1A

Aquellos comúnmente presentes en los explosivos, son el nitrógeno, el cloro, el sodio, el potasio, etc. Todos estos núcleos se detectan rutinariamente en los espectrómetros de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) para uso en investigación científica, y de manera similar también lo son para los explosivos. Es posible inspeccionar, por ejemplo, la presencia de diferentes explosivos, ajustando el detector a la(s) frecuencia(s) característica(s) de dicha molécula, la cual debe ser bien conocida de antemano.

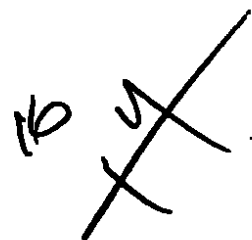
Son varios los dispositivos que se han inventado utilizando la resonancia cuadrupolar pura para detectar diferentes compuestos o sustancias prohibidas. El término "pura" se refiere aquí a la no inclusión de un campo magnético externo, conocido también como "campo magnético Zeeman".

En general los compuestos son sólidos cristalinos que poseen la característica de que el tiempo de decaimiento de la señal de inducción por decaimiento libre (FID) y la forma de la línea de resonancia nuclear de un grupo de núcleos de espines A están determinados principalmente por el acoplamiento de sus momentos magnéticos con los momentos magnéticos de otro grupo de núcleos de espines diferentes B. En estos casos el acoplamiento entre los mismos espines A puede despreciarse, y en consecuencia la pérdida de coherencia en la fase de precesión de los espines A se debe a fluctuaciones de los campos magnéticos locales generados por los núcleos B, los cuales ocupan posiciones

15 ~~7~~

cercanas en la red cristalina o en la propia molécula. En un trabajo anterior Herzog y Hahn (B. Herzog y E.L. Hahn, Phys. Rev. 103, 148 (1956)), demostraron que aplicando un campo magnético débil H_0 (del orden de algunos Gauss), e irradiando continuamente con un campo magnético oscilante H_2 a los protones en la condición de resonancia, dicho acoplamiento puede ser destruido. Dado que el tiempo de decaimiento de la coherencia transversal de los núcleos cuadrupolares se debe casi exclusivamente a las fluctuaciones de los campos locales producidos por los protones, la doble irradiación de los protones promedia estos campos a cero, conduciendo a un notable incremento del tiempo de decaimiento de la magnetización del grupo de núcleos de espines A.

La explicación física es que el ancho de línea de los espines A sufre un marcado angostamiento si la velocidad de reorientación externamente forzada de los espines B es lo suficientemente grande como para que el valor medio del campo local producido en el grupo de núcleos de espines A se reduzca a valores pequeños. Este promedio es similar al efecto conocido como "motional narrowing" en líquidos, al "line narrowing" obtenido al rotar mecánicamente muestras líquidas en un campo magnético externo no uniforme, y también al "spinning" o rotación mecánica de sólidos, para angostar la línea de Resonancia magnética nuclear (RMN) ensanchada por los campos magnéticos locales. Para que la rotación mecánica sea efectiva, la velocidad de rotación debe exceder el



9

ensanchamiento en frecuencias de Larmor producido por las inhomogeneidades de campo. Similarmente, el angostamiento de línea debido a la doble resonancia en sólidos, requiere que la velocidad de reorientación de los espines B exceda el ensanchamiento mínimo en frecuencias de Larmor de los espines A, que existe en ausencia de doble resonancia. En el experimento de doble resonancia, el tiempo de decaimiento de la envolvente de los ecos de espín de los espines A, denominado T_2 , crece o decrece dependiendo de una combinación de efectos:

1) acoplamientos internos entre los espines A (acoplamiento homonuclear); y

2) acoplamiento entre los espines A y B (acoplamiento heteronuclear).

Para un campo magnético oscilante H_2 de intensidad adecuada, y que cumple con la condición de resonancia para los espines B en el campo magnético débil H_0 , el tiempo de decaimiento de la envolvente de los ecos T_2 se alarga hasta el límite máximo teórico impuesto por el tiempo de decaimiento longitudinal T_1 , o en su defecto por el tiempo de decaimiento T_2 de los espines A, según cual sea menor.

El presente invento contribuye a resolver el problema de la detección de por ejemplo, explosivos plásticos, los cuales no pueden ser detectados con facilidad a partir de las técnicas convencionales de inspección,

como es el caso de las basadas en aparatos de rayos X; ó bien respecto de aquellas que utilizan medios más sofisticados a partir de trazas del material explosivo que pudieran haber quedado "contaminando" la superficie externa del equipaje. En referencia a la primera técnica, el invento corre con una ventaja adicional por ser totalmente automático, es decir independiente de la habilidad del operador para interpretar imágenes de relativamente bajo contraste. Respecto de la segunda metodología, la principal ventaja del presente invento es su rapidez y seguridad para inspeccionar el equipaje.

El invento preferentemente se relaciona con la detección de compuestos que pudieran estar localizados tanto fuera del volumen del detector, como es para el caso del dispositivo detector del tipo "superficial", como dentro del volumen del mismo, es decir, para el caso de los que llamamos "detectores volumétricos". En ninguna de las dos situaciones expresadas es necesario invadir el volumen interno del equipaje u objeto que se inspecciona. Es por ello que, para ambos tipos de detectores -volumétricos y superficiales-, denominamos al método propuesto como de "detección remota". Aunque esta definición no es completamente exhaustiva, el método de detección remota se refiere a la situación en la cual el objeto o compuesto a detectar se encuentra alojado fuera del plano físico que ocupa el dispositivo de excitación/detección del detector, a menudo a una distancia que puede ser comparable con las dimensiones del

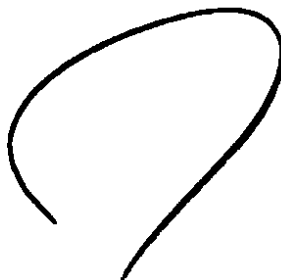
detector. Para el caso de los detectores superficiales, el método de detección puede ser denominado de "un lado", es decir, que detecta al compuesto u objeto buscado desde un lado del equipaje que lo contiene. Aunque la utilización de este dispositivo implica necesariamente una disminución en la sensibilidad, y por lo tanto en el volumen mínimo de compuesto posible de detectar, dicho dispositivo permite localizar más fácilmente la posición del compuesto dentro del volumen del equipaje que la contiene. Para el caso de los detectores volumétricos, tal como se acaba de expresar, los mismos poseen un menor umbral mínimo de detección para el compuesto a detectar. Sin embargo, ambos diseños son complementarios, siendo posible utilizar un detector volumétrico en la primera etapa, o detección de rutina, y luego localizar la posición exacta del explosivo por medio de un detector superficial. De aquí en más nos referiremos a los detectores volumétricos, siendo posible extender su utilización meramente cambiando el diseño del dispositivo de detección por otro superficial.

La doble resonancia, que de aquí en más la llamaremos DOR (del inglés: DOuble Resonance) se aplica en la siguiente manera: mientras la resonancia cuadrupolar de los espines A se observa directamente mediante, por ejemplo, ecos de espín, los espines B son simultáneamente irradiados con onda continua o pulsos, a su frecuencia de resonancia magnética, la cual es necesariamente diferente de la de los espines A, y esta determinada por γH_0 .

19

siendo γ el factor de acoplamiento giromagnético de los núcleos. Las fluctuaciones de campo local se promedian debido a una forzada reorientación de los espines B, afectando el tiempo de decaimiento de la coherencia transversal de los espines A. En esta situación la señal de los espines A es un indicador de la resonancia de B. Si el acoplamiento entre espines A y B es suficientemente fuerte, la DOR se detecta fácilmente. Este tipo de resonancia fue propuesta en la literatura para ser utilizada con el objeto de estudiar este tipo de acoplamiento (B. Herzog y E.L. Hahn, Phys. Rev. 103, 148 (1956)). El método de la doble resonancia permite también encontrar frecuencias de resonancia del grupo de núcleos de espines B, las cuales pueden resultar extremadamente bajas; y además también es posible medir sus formas de línea.

La amplitud del eco de espín de los núcleos A (resonancia cuadrupolar nuclear del ^{14}N o ^{35}Cl o ^{37}Cl), aumenta exponencialmente a medida que disminuye el tiempo entre pulsos τ de $\pi/2$ y de π ; siendo la relación señal-ruido, y por lo tanto la sensibilidad del detector, el parámetro a mejorar. El tiempo τ se puede disminuir en una cantidad limitada, ya que en la práctica una vez finalizado el pulso de radio frecuencia aparece un tiempo muerto (llamado justamente tiempo muerto del espectrómetro) que enmascara a la señal del eco. Al aumentar el tiempo de decaimiento espín-espín T_2 de los espines A, a causa de la resonancia de los espines B, lo que se logra es que para el menor τ posible (o

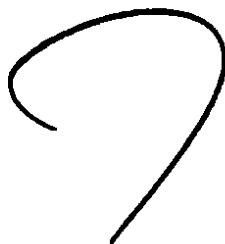


20

permitido por la electrónica del espectrómetro) aumente considerablemente el eco de espín, justamente del grupo de núcleos de espines A.

El método de DOR ha sido aprovechado para codificar la densidad espacial de núcleos transformándose así en un método de imágenes de sólidos, denominada DRI, tal como lo describen J. Perlo y otros (J. Perlo, F. Casanova, H. Robert y D.J. Pusiol, "Solid state proton imaging detected by quadrupole resonance", J. Magn. Reson., 150, 1 (2001). En ese trabajo se detallan el método para obtener las condiciones óptimas entre el valor de un campo magnético estático débil H_0 y un campo magnético de baja frecuencia H_2 , y la aplicación a un compuesto en particular.

Es conocido que un campo magnético débil H_0 aplicado a compuestos policristalinos durante el período de detección de la señal cuadrupolar, ensancha fuertemente a la línea de resonancia, y al mismo tiempo se pierde la información contenida en el espectro. Este fenómeno se discute en detalle en el trabajo de E. Rommel, P. Nickel, R. Kimmich, and D. Pusiol, "NQR Imaging", J. Magn. Reson. 91, 630 (1990) y en las referencias citadas por sus autores. Es decir, que en la práctica estamos ante un doble efecto: por una parte la inclusión de la doble resonancia induce una fuerte disminución en el decaimiento de la magnetización transversal, mejorando notablemente la relación señal/ruido de la señal; y por la otra, en aquellos casos en que los espines B deban



ser desacoplados del núcleo cuádrupolar para poder ser observados por Resonancia magnética nuclear (RMN) (como lo es en el caso de protones), la línea se ensancha produciendo una pérdida en la misma relación señal-ruido.

Es de hacer notar que, tal como se refieren Herzog y Hahn en su trabajo original, la resonancia de los espines B no se limita únicamente a la resonancia magnética nuclear de los protones, sino que puede ser extendida a la resonancia magnética nuclear (RMN) de flúor, fósforo, etc.; o a la resonancia cuádrupolar de grupos de núcleos que poseen constante de acoplamiento cuádrupolar pequeña. En este último caso tendríamos que la DOR ocurriría entre grupos de núcleos cuádrupolares, siendo innecesaria la aplicación del campo magnético estático débil H_0 . Sobre este tema se volverá más adelante.

En este invento proponemos aplicar en forma de pulsos el campo magnético H_0 . La idea básica y principal es la de lograr dos efectos de manera simultánea:

- 1) una mejor relación señal-ruido por aplicación de DOR, y
- 2) permitir la digitalización de la señal cuádrupolar de los espines

A en la condición de resonancia cuádrupolar nuclear pura o, lo que es lo mismo, sin la aplicación de ningún campo magnético externo.

Es decir, que encendemos el campo magnético H_0 (el cual juntamente con el campo de baja frecuencia H_2 generan la resonancia magnética

22 ✓

sobre los espines B), en coincidencia con el primer pulso de alta frecuencia de $\pi/2$ del campo H_1 , siendo este último aplicado en la condición de resonancia cuadrupolar sobre los espines A en una secuencia, preferentemente, de espín-eco (es decir que logramos alcanzar la condición de DOR), y lo apagamos justamente cuando el eco de la señal de resonancia cuadrupolar de los mismos espines A detectada llega a su máxima intensidad, momento en el cual comienza la digitalización y suma de las señales detectadas. Durante este procedimiento el campo de baja frecuencia H_2 debe permanecer encendido. A esta secuencia de eventos la llamaremos de aquí en más PUDOR, sigla que la construimos del idiomas Inglés: PUlsed DOuble Resonance. Una vez finalizada la digitalización y suma de dichas señales detectadas, se repite la secuencia de encendido/apagado de H_2 , hasta obtener una relación señal-ruido adecuada para la detección y/o análisis del compuesto. Una vez obtenida dicha adecuada relación señal-ruido, se emitirá una señal de alarma en caso de detección positiva, o se procederá con la detección y/o análisis del siguiente compuesto en el caso de detección negativa.

De no lograrse una relación señal-ruido adecuada antes de la relajación efectiva de la señal cuadrupolar de los espines A; se deberá proceder a una secuencia adicional de detección y/o análisis que consiste en almacenar las señales obtenidas; esperar hasta que dicho grupo de espines A relaje hasta alcanzar su equilibrio térmico con la red; iniciar una nueva secuencia de



23



16

encendido/apagado de H_0 , y promediar las nuevas señales obtenidas con las previamente almacenadas. Esta secuencia adicional se deberá llevar a cabo tantas veces como sea necesario, hasta lograr una relación señal-ruido adecuada para la detección y/o análisis del compuesto.

Una vez lograda dicha relación señal-ruido, se emitirá dicha señal de alarma en el caso de detección positiva o se procederá con la detección y/o análisis del siguiente compuesto u objeto en el caso de detección negativa.

Deseamos destacar que la definición de alta y baja frecuencia de excitación asociadas a los campos magnéticos H_1 y H_2 cuya aplicación se define sobre el grupo de núcleos de espines A (resonancia cuadrupolar nuclear) y el grupo de núcleos de espines B (resonancia magnética nuclear) respectivamente, significa que el campo H_1 oscila en una frecuencia mayor a la del campo H_2 . Generalmente, el campo H_1 está en el orden de los Mhz, mientras que el campo H_2 está en el orden de unas decenas o cientos de Khz. Sin embargo más adelante se explicará la situación particular de algunos compuestos cuya característica de resonancia cuadrupolar requiere que el campo H_1 oscile en una frecuencia del orden de unos pocos Mhz. Además, la asignación de grupos de núcleos de espines A y B se lleva a cabo de manera que dicho grupo de núcleos de espines A es aquél que posee la mejor señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura.

Este procedimiento no se limita únicamente a combinar PUDOR

con la secuencia de espín-eco, sino que se extiende a todas las secuencias de pulsos conocidas, ya sean estas compuestas por pulsos simples como por pulsos compuestos. Para ser más precisos, agruparemos a dichas secuencias de pulsos como "estacionarias" y como "no estacionarias". Dentro del grupo de las "estacionarias" se encuentran, por ejemplo:

i) la secuencia de precesión libre de estado estacionario o SSFP ("Steady State Free Precession"), la cual consiste en irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de $\pi/2$ sobre los espines A y digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos. En este caso el pulso de campo H_0 comienza en coincidencia con cada pulso de $\pi/2$ del campo H_1 y finaliza a un tiempo convenientemente elegido entre los pulsos sucesivos de $\pi/2$; y

ii) la secuencia denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia ó SORC ("Strong Off Resonant Comb") (ver por ejemplo V.S. Grechishkin, *Appl. Phys.* A58, 63-65 (1994), o G.V. Mozjuokhine, "The frequency offset effects of NQR of spin $I=1$ for remote detection", *Z. Naturforschung*, vol. 57a, pp. 297-303 (2002)), que es una variante de la SSFP, en la cual la señal cuadrupolar se excita y se detecta en la condición de fuera de resonancia. Esta secuencia aplica pulsos compuestos de diferentes amplitudes y fases, cuyas amplitudes α y β , están equiespaciadas en el tiempo. Nuevamente

aquí la señal de detección se construye sumando digitalmente varios cientos o miles de señales de Resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) que suceden a cada pulso compuesto de la secuencia SORC, combinando simultáneamente la doble irradiación y los pulsos del campo magnético H_0 en el semiperíodo que abarca los pulsos de excitación del campo magnético de alta frecuencia H_1 , y parte del período de evolución libre entre los pulsos de alta frecuencia, al mismo tiempo que permanece prendida la irradiación con un campo magnético de baja frecuencia H_2 .

En el grupo de secuencias "no estacionarias" se encuentran aquellas que mantienen a la señal del eco de Resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo (denominado " T_2 efectivo"), mayor al decaimiento T_2 de la secuencia de pulsos de Carr y Purcell. Estas son las de espín-eco por enganche del espín, o más conocida por su nombre en inglés "Spin Lock Spin Echo" o SLSE, y la de Carr, Purcell, Meiboom y Gill o CPMG. Una descripción práctica de las mismas puede ser consultada en el libro cuyo autor es R. Kimmich, "NMR-Tomography, Diffusometry Relaxometry", Springer (1997). La técnica de SLSE consiste en aplicar al compuesto a detectar un primer pulso de alta frecuencia de amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de 90° y con una fase de 0° para el generador de señal sintetizado. Luego de que transcurre un tiempo τ , se aplica un segundo pulso de alta

frecuencia, ahora del doble de duración ó que reoriente a la muestra en 180° y con fase a 90° respecto de la del primer pulso. Exactamente a un mismo período τ , desde que finalizó el segundo pulso de alta frecuencia aparece el eco de espín. Más tarde se aplica otro pulso de 180° y con fase 90° apareciendo el segundo eco de amplitud algo menor que el primero, más tarde se aplica un tercer pulso de alta frecuencia, y aparece el tercer eco -siempre de amplitud ligeramente menor que su precedente-, y así sucesivamente hasta coleccionar n ecos (típicamente cientos o miles de ellos). Lo que denominamos "señal de detección" es la colección de las amplitudes de todos los ecos digitalizados y sumados entre sí. En muchos casos prácticos es posible reemplazar tanto al primero como al segundo pulso de alta frecuencia por medio de los denominados "pulsos compuestos" (ver Agreev, et al, "Composite pulses in nuclear quadrupole resonance", Molecular Physics, vol. 83, pp. 193-220 (1994)), con el propósito de aumentar considerablemente la eficiencia de la detección.

En el caso particular de la presente invención, se divulga una variante de la tres secuencias antedichas para pulsos estacionarios y no estacionarios, de aplicación tanto a la condición de doble resonancia DOR o doble resonancia pulsada PUDOR, que se obtiene a partir de la aplicación de un procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia, al cual denominamos TONROF ("Transmission ON resonance-Reception OFF

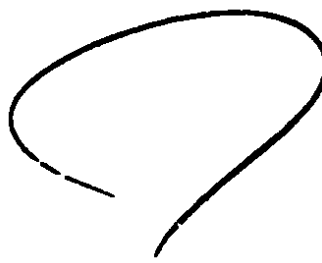
22

resonance”) a dichas secuencias estacionarias y no estacionarias arriba expuestas, que describiremos más adelante.

La idea básica de estas secuencias de pulsos es obtener el máximo número posible de señales para promediar, sin tener que esperar el lapso necesario para que el grupo de núcleos de espines A se relaje hasta alcanzar nuevamente el equilibrio térmico con la red, antes de repetir el experimento. El período necesario para alcanzar dicho equilibrio térmico es típicamente de al menos 5 veces el tiempo de relajación longitudinal T_1 de los espines A. En todos los casos es posible reemplazar los pulsos de π y de $\pi/2$ por trenes de pulsos múltiples, los cuales sirven para mejorar la sensibilidad y las condiciones en las cuales se alcanza la resonancia. Al respecto, se menciona como referencia a G.V. Mozjoukhine. Z. Naturforschung, 57 a, 297-303 (2002).

Es entonces objeto de la presente invención un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A capaces de resonar cuadrupolarmente; y un grupo de núcleos de espines B, capaces de resonar magnéticamente, en donde dicho método comprende:

a) aplicar un primer campo magnético H_1 sobre dicho grupo de núcleos de espines A, oscilando dicho campo H_1 en la frecuencia de resonancia



28

^ 21

cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético H_0 el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante H_1 ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético H_2 que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dicho grupo de núcleos de espines B en dicho campo magnético H_0 ;

b) apagar dicho segundo campo magnético H_0 cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A es máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

c) digitalizar y sumar las señales detectadas mientras H_0 está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para H_1 ;

d) encender nuevamente el campo magnético H_0 , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e) repetir las etapas b) a d) hasta obtener la relación señal-ruido adecuada para detectar dicho compuesto; y

f) emitir una señal de alarma en el caso de detección positiva o proceder con la detección y/o análisis del siguiente compuesto en el caso de señal

29 2
A

negativa.

Aún otro objeto es un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan doble resonancia cuádrupolar.

Aún otro objeto son elementos sensores para la detección y/o análisis de compuestos que presenten resonancia cuádrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, o que presenten doble resonancia cuádrupolar nuclear.

Aún otro objeto es una disposición que utiliza los elementos y los circuitos sensores para la detección y/o análisis de compuestos que presenten resonancia cuádrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, o que presenten doble resonancia cuádrupolar nuclear.

La invención será mejor comprendida a partir de las figuras, que a continuación se detallan:

La Figura 1 muestra:

a) una señal del eco por resonancia cuádrupolar pura del ^{35}Cl en el paradiclorobenceno o $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ y;

b) una señal del eco del $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ en doble resonancia, es decir Resonancia cuádrupolar nuclear (RCN) del ^{35}Cl y resonancia magnética de los protones (^1H).

La Figura 2A ilustra el eco de espín de la parte b de la Figura 1, adquirido en presencia de un campo magnético constante en el tiempo de 20 G.

30 

La Figura 2B ilustra el eco de la Figura 2A, pero cortando el campo magnético constante en el tiempo de 20 G, en el punto de detección máxima, aumentando así el tiempo de decaimiento y disminuyendo el volumen mínimo de compuesto a detectar y/o analizar.

La Figura 3 ilustra un circuito generador del campo magnético pulsado H_0 conectado a una bobina solenoidal.

Las Figuras 4A y 4B muestran distintas bobinas del tipo jaula de pájaros del arte previo.

La Figura 4C muestra un circuito de acoplamiento aplicado a la bobina de la Figura 4A.

La Figura 5A muestra un primer ejemplo de realización de un elemento sensor de la presente invención.

La Figura 5B ilustra un segundo ejemplo de realización de un elemento sensor de la presente invención.

La Figura 5C ilustra un tercer ejemplo de realización de un elemento sensor de la presente invención.

La Figura 6 ilustra un diagrama en bloques del aparato de transmisión/detección que incluye a un elemento sensor de la invención.

La Figura 7 ilustra una disposición que incluye a un elemento sensor.

La parte a) de la Figura 1 ilustra la señal del eco por resonancia cuadrupolar de un compuesto como el paradichlorobenceno o $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, en la secuencia $\pi/2\text{-}\pi$ para una separación entre pulsos $\tau=0.8$ ms., para una situación de resonancia cuadrupolar nuclear pura del ^{35}Cl .

La parte b) de la Figura 1 ilustra una señal de eco en condición de doble resonancia; es decir resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) del ^{35}Cl por acción de un campo magnético de alta frecuencia H_1 , y resonancia magnética nuclear de los protones ^1H . La condición de resonancia magnética nuclear de los protones se logra con un campo estático débil (llamado campo Zeeman) $H_0=21$ Gauss y un campo oscilante $H_2=8$ Gauss con una frecuencia de oscilación de 90 KHz (J. Perlo, Trabajo Final de la Licenciatura en Física, Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba (2000)).

En la Figura 2A se muestra con más detalle la señal de espín-eco de la señal cuadrupolar de la parte b) de la Figura 1, es decir a partir de la secuencia DOR, con ya una fuerte ganancia respecto de la señal que se obtendría por resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura.

La Figura 2B ilustra la misma señal de espín-eco de la Figura 2A pero apagando el campo magnético H_0 exactamente al tiempo en el que dicha señal detectada es máxima, es decir aplicando la secuencia PUDOR. En comparación con la Figura 2A se observa que ahora el eco crece en un tiempo

32

relativamente corto (el mismo tiempo que tarda en crecer en la Figura 2A), y que al apagar el campo magnético H_0 justo cuando el eco es máximo, el eco decrece muy lentamente con el tiempo ya que en este caso la magnetización evoluciona libremente en la condición de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura. La transformada de Fourier de la segunda mitad del eco posee un contenido espectral más puro que en el caso de DOR. Es decir que con el apagado del campo H_0 al momento de máximo eco, se logra disminuir el efecto de ensanchamiento de la línea de resonancia durante el período de la detección. En consecuencia se disminuye notablemente el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar, y al mismo tiempo se aumenta la sensibilidad del detector.

La evolución oscilante de la amplitud del eco que es observada en la Figura 2B se debe a que se incluyó en la detección el procedimiento de excitación resonante y de detección fuera de la resonancia (TONROF). Este procedimiento consiste en irradiar al grupo de núcleos de espines A con un campo H_1 ajustado a su frecuencia de resonancia. Para ello se programa, previamente, la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance"). Posteriormente, al comienzo de la etapa de detección, se cambia la frecuencia de dicho sintetizador SDD por medio de un pulso de comando proveniente de un



programador de pulsos. A continuación la señal es digitalizada por medio de un conversor analógico/digital, a una frecuencia fijada externamente, por ejemplo del orden de 10 a 100 kHz fuera de la condición de resonancia ("off resonance"), según sea más conveniente.

Por medio de la técnica TONROF se obtienen dos efectos simultáneos:

a) como la relación señal-ruido aumenta con la frecuencia de la señal digitalizada, y como el umbral de detectabilidad de menor cantidad de compuesto es proporcional a la menor amplitud de señal que puede separarse del ruido, un aumento en la relación señal-ruido implica directamente una disminución en el volumen de compuesto a detectar y/o analizar; y

b) al aumentarse el contenido en frecuencia de la señal digitalizada, el ruido de línea base y/o de interferencia en la señal cuadrupolar producida por el apagado del campo magnético débil H_0 , se pueden filtrar fácilmente, por ejemplo por medio de un filtro digital.

Esta técnica, conforme a lo manifestado anteriormente, se aplica en la presente invención tanto para la doble resonancia, DOR, como para la doble resonancia pulsada, PUDOR, en combinación con los grupos de secuencias estacionarias y no estacionarias, descriptos previamente.

El tiempo de corte de H_0 , va desde los 10 μ s a los 100 μ s, siendo

34

preferentemente de $10 \mu s$, es controlado por un circuito de MOSFET's como se observa en la Figura 3, que describiremos más adelante. Para reducir dicho tiempo de corte de H_0 , también se puede utilizar un circuito con llaves electrónicas GTO tal como el que se describe en C.R. Rodriguez, "Estudio de la dinámica lenta y la estructura en cristales líquidos liotrópicos miscelares mediante la RMN", Tesis Doctoral, Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba (2000).

La bobina que genere el campo magnético débil H_0 puede poseer cualquiera de las geometrías generalmente utilizadas: de Maxwell, solenoidal, elipsoidal, lateral ("saddle"), superficial, etc. Se diseña de manera que posea dos características:

1) que el campo magnético H_0 sea uniforme en el volumen que ocupa el compuesto a detectar y/o analizar; y

2) que la inductancia sea la menor posible, de manera de disminuir el tiempo de encendido y apagado del campo H_0 a valores también adecuados. En el caso de la resonancia magnética nuclear (RMN) del grupo de núcleos de espines B, la uniformidad requerida en el campo magnético, $\Delta H_0/H_0$, se calcula a partir del ancho de banda $\Delta\omega$ de la resonancia de los espines B y el ancho de la banda de excitación $\Delta\omega_2$ definida por $H_2(t)$. El ancho de banda de la resonancia de los espines B, $\Delta\omega$, es una característica del compuesto a detectar, y a los fines

31

prácticos y obviando efectos de dinámica molecular, puede expresarse en términos del campo magnético como $\Delta\omega = \gamma\Delta H$, donde ΔH se refiere principalmente a los campos locales sentidos por los protones en la molécula del compuesto que se busca detectar, siendo γ el factor de acoplamiento giromagnético. Para lograr la máxima eficiencia de la doble resonancia, se necesita excitar en resonancia a todos los protones presentes en el volumen que ocupa el compuesto que se quiere detectar, por lo tanto es razonable requerir que la máxima variación del campo ΔH_0 sea menor o del orden de la dispersión en los campos locales ΔH , y que el ancho de banda $\Delta\omega_2 = \gamma\Delta H_2$ cumpla con la condición de excitación máxima, es decir $\Delta\omega_2 > \Delta\omega_0 \Delta\omega$.

Otro requerimiento sobre el campo magnético débil H_0 es su estabilidad temporal. Ésta debe controlarse de tal manera que el ancho de banda de dicho campo $\Delta\omega_0 = \gamma\Delta H_0(t)$ no salga del rango impuesto por $\Delta\omega_2$ durante todo el período de aplicación del campo.

Para cumplir con este propósito se pueden utilizar bobinas en configuración de Helmholtz, construidas por dos conjuntos de N espiras separadas a una distancia igual a su radio, aunque en general, dependiendo del ancho de banda de la resonancia magnética nuclear (RMN) de los protones del compuesto a detectar, el diámetro de cada conjunto será de varias veces el diámetro del volumen que ocupa el compuesto a detectar y/o analizar.

Con el objeto de disminuir el volumen de la bobina que genere H_z , se ha desarrollado una bobina solenoidal con el ancho y el paso de las espiras variables a lo largo del eje de simetría de la misma, el cual se encuentra a lo largo del túnel de inspección. La relación entre ancho y el paso de la hélice se ha calculado siguiendo el método propuesto por E. Rommel, K. Mischker, G. Osswald, K. H. Schweikert and F. Noack, J. Magn. Reson. 70, 219 (1986). Por ejemplo, una bobina solenoidal de 70 cm de longitud, para un túnel de inspección de equipajes de 60 cm de diámetro libre, se construye sobre al menos una forma cilíndrica sobre la que es depositada una cinta helicoidal de cobre, manteniéndose la separación entre espiras reducida a una distancia menor a 0,5 mm. Otras configuraciones que mejoren el tiempo de corte del campo magnético, y/o la homogeneidad espacial en el volumen útil para la inspección, serán también posibles y estarán al alcance del técnico del oficio de nivel medio.

Esta bobina debe también blindarse respecto de las demás que componen el sensor. El blindaje se realiza de manera que el desacople electromagnético entre las bobinas atenúe suficientemente al campo eléctrico, pero no al campo magnético en el volumen que ocupa el compuesto a detectar y/o analizar. El blindaje posee la geometría adecuada para evitar la generación de corrientes parásitas cuyo efecto disminuye el factor de calidad Q de la(s) bobina(s) de alta y baja frecuencia que generan los campos magnéticos oscilantes

37 ~~37~~

H_1 y H_2 respectivamente. Para lograr este efecto se realizan cortes de geometría adecuada en la película metálica del blindaje, como por ejemplo en forma de barras, círculos, etc.; o bien la bobina generadora de H_0 puede construirse en geometría "auto-blindada", la cual puede ser, entre otras geometrías, bi-planar (ver D. Tomasi, E.C. Caparelli, H. Panepucci and B. Foerster, "Fast optimization of a Biplanar Gradient Coil Set", Journal of Magnetic Resonance, 140, 325 (1999), E.C. Caparelli, D. Tomasi and H. Panepucci, "Shielded biplanar Gradient Coil Design", Journal of Magnetic Resonance Imaging, 9, 725 (1999)).

Como ejemplo preferido de realización, no limitativo, de la presente invención, se ilustra en la Figura 3, una primer bobina del tipo solenoidal 1, con el ancho y el paso de las espiras variables a lo largo del eje de simetría de la misma, rodeada interiormente por un blindaje interno 2 que se construye a partir de al menos una plancha, preferentemente cilíndrica de material epoxy con depósito de una película de cobre, sobre la que se han construido bastones de película de cobre co-lineales con el eje de dicha bobina solenoidal 1, unidos eléctricamente a tierra por uno de sus extremos. Como se verá más adelante, para el caso particular de compuestos que presentan únicamente doble resonancia cuadrupolar nuclear, la bobina solenoidal 1 y el blindaje interno 2 no serán necesarios.

Un blindaje externo 3, de construcción similar al interno 2, sirve

para aislar al conjunto sensor de la polución electromagnética externa. Entre el blindaje interno 2 y el volumen libre del túnel que es atravesado por el equipaje, están dispuestas una segunda bobina 4, la cual genera un campo magnético oscilante en el rango de alta frecuencia H_1 , y una tercera bobina 4', la cual genera un campo magnético oscilante en el rango de baja frecuencia H_2 . Esta definición de alta y baja frecuencia aplicada a DOR y a PUDOR es sólo para significar, por ejemplo, que la primera se encuentra en el rango de los Megahertz (resonancia cuadrupolar nuclear), y la segunda en el rango de las decenas o cientos de Kilohertz (resonancia magnética nuclear en presencia de un campo magnético débil H_0). Puede darse el caso que ambas señales se encuentren en el rango de los Mhz). Un filtro pasa-bajos 5, conectado a uno de los extremos de dicha primer bobina solenoidal 1, evita la introducción de interferencias entre las bobinas de alta 4 y de baja frecuencia 4'. La potencia eléctrica se entrega por medio de una primera fuente de alimentación V_1 , la cual está convenientemente protegida de contracorrientes, preferentemente por un diodo D_1 . El otro de los extremos de dicha bobina solenoidal 1, está conectado a un circuito regulado 16' que es un regulador proporcional que controla a la corriente que circula en una cadena de MOSFET's 10 (por ejemplo BUZ48), cuya actuación en el tiempo está comandada por un primer pulso de comando del campo 6, proveniente de un circuito programador de pulsos 44 (ver Figura 7). La intensidad de corriente es

no coincide

controlada por un dispositivo de control de H_0 7. Este dispositivo de control de H_0 7, sensa la corriente en una resistencia 8 conectada en paralelo a dicha cadena de MOSFET's 10 y, mediante un integrador-derivador proporcional (PID), comanda a un controlador ("driver") compuesto por transistores 9 (por ejemplo BC-546), para entregar la corriente adecuada de comando a dicha cadena de MOSFET's 10.

Un circuito de encendido 16 conformado por un par de diodos D_2 y D_3 , un capacitor C, una segunda fuente de alimentación V_2 y el Tiristor GTO 11, provee la energía extra al momento de conectar la corriente en la bobina solenoidal 1, con el propósito de disminuir el tiempo de conexión. La energía provista por la fuente de alimentación V_2 se almacena en el capacitor C. Los diodos D_2 y D_3 cumplen funciones de protección hacia las contracorrientes que se generan al prender y apagar la corriente que genera el campo magnético débil H_0 . Un segundo pulso de comando 12, que de ahora en más denominaremos "pulso corto" 12, proveniente del circuito programador de pulsos 44 (ver Figura 7), comanda a dicho Tiristor GTO 11 por medio de otro controlador 11'. El pulso corto 12 ocurre inmediatamente antes de que comience el pulso de comando del campo 6, conectando al capacitor C con el circuito de la bobina solenoidal 1 que genera el campo magnético H_0 , y así entregar a la bobina solenoidal 1, toda la energía acumulada en dicho capacitor C. La tensión en V_2

igual
a la tensión

es regulada hasta obtener la intensidad de H_0 deseada. Es conveniente destacar que el circuito regulado 16', puede ser reemplazado por una llave compuesta por un tiristor y su respectivo controlador; los cuales actúan simplemente como una llave de prendido/apagado, tal como se detalla en la Tesis Doctoral de C.R. Rodríguez referida mas arriba. Este circuito es más simple y fácil de implementar, aunque requiere de un excelente control sobre la fuente de alimentación V_1 para lograr la estabilidad en el campo H_0 necesaria para los experimentos. Dependerá de los parámetros característicos de cada aplicación en particular la implementación de uno u otro circuito.

Las Figuras 4A y 4B ilustran dos modelos de bobinas jaula de pájaros 18 del arte previo. La bobina 18 ilustrada en la Figura 4A tiene sus espiras metálicas E conectadas en serie por medio de capacitores C_1 , siendo esta configuración denominada pasa-bajos ("low-pass"), y genera campos magnéticos oscilantes circularmente polarizados en el rango de la baja frecuencia. Cuando el campo magnético variable en el tiempo posee polarización circular puede también visualizarse como un campo magnético rotante con módulo, o intensidad constante.

Asimismo, la bobina 18 de la Figura 4B tiene sus espiras metálicas E conectadas en paralelo por medio de capacitores C_2 , y, comparativamente con la Figura 4A, genera campos magnéticos en el rango de la alta frecuencia. A esta

configuración se la denomina pasa-altos ("high-pass").

En ambos casos, los acoplos con los circuitos de excitación y de detección se realizan inductivamente, tal como se detalla en el estado del arte previo y como se ilustra en la Figura 4C, donde se ilustra la bobina jaula de pájaros 18 de la Figura 4A acoplada por inducción mutua a dos bobinas de inducción 60-61 que responden a una misma frecuencia de excitación, ubicadas en cuadratura, y cuyo circuito de acople 62 con el transmisor-receptor se encuentra ilustrado a su derecha.

Los elementos sensores que a continuación se describirán comprenden un número de bobinas capaces de generar dichos tres campos H_0 , H_1 , y H_2 . Más específicamente y a los efectos de reducir el volumen de dicho elemento sensor, un primer ejemplo de realización de dicho elemento sensor comprenderá una bobina para generar dicho campo H_0 , y otra bobina denominada jaula de pájaros, para generar simultáneamente, dichos campos H_1 y H_2 . Un segundo ejemplo de realización de dicho elemento sensor comprenderá bobinas de Helmholtz para generar dicho campo H_0 y una bobina solenoidal para generar, simultáneamente, dichos campos H_1 y H_2 .

Por otro lado la ubicación en el espacio de las distintas bobinas verifica lo que se denomina "factor de llenado", es decir que la bobina responsable de la generación del campo de alta frecuencia H_1 que afecta al grupo

x 2 ↓
~~1/2~~

de núcleos de espines A, debe estar lo más cerca posible del volumen del compuesto a detectar y/o analizar. Este es un tema ya conocido en el arte, razón por la cual no profundizaremos su discusión. Por esta razón, en el primer ejemplo de realización del elemento sensor, dicha bobina jaula de pájaros está rodeada por dicha bobina solenoidal; y en el segundo ejemplo de realización dicha bobina solenoidal está rodeada por las bobinas de Helmholtz.

La Figura 5A ilustra un elemento sensor que comprende una bobina solenoidal 1 que rodea a una bobina jaula de pájaros 18. La estructura de y los circuitos asociados a, dicha bobina solenoidal 1 son, preferiblemente, aquellos mencionados al describir la Figura 3. La bobina jaula de pájaros 18, por otra parte, se comporta simultáneamente, como filtro pasa-bajos para las bajas frecuencias, y como filtro pasa-altos para las altas frecuencias. Dicha bobina jaula de pájaros 18 está constituida por una serie de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_1 , y en paralelo por medio capacitores C_2 . En paralelo con los capacitores C_1 , se conectan circuitos acopladores multi-banda, AMB, constituidos por circuitos L_3C_3 sintonizados con dichos capacitores C_1 . Si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en el orden de la baja frecuencia, los capacitores C_2 poseen una capacitancia tal que a esa frecuencia presentan un cortocircuito, y dicha bobina 18 se comporta como la de la Figura 4A. Por el contrario si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está

X

X

en el orden de la alta frecuencia, los capacitores C_1 con la ayuda de C_3 y L_3 se ponen en cortocircuito, y dicha bobina 18 se comporta como en la Figura 4B. Dichas dos corrientes de alta y baja frecuencia, circulan simultáneamente por dicha bobina 18. El técnico del oficio de nivel medio podrá determinar los valores de C_1 , C_2 , C_3 y L_3 conforme a las características de resonancia requeridas, que estarán determinadas por el tipo de compuesto que se desea detectar y/o analizar. Bobinas de alta frecuencia 63-64 y de baja frecuencia 65-66 ubicadas en cuadratura, están acopladas por inducción mutua a dicha bobina jaula de pájaros 18.

Dichas bobinas de inducción 63-66 sintonizan dicha bobina jaula de pájaros 18 con las respectivas frecuencias de resonancia de los espines A y B, y adaptan su impedancia respecto a un circuito de acople y filtros 20. A dicho circuito de acople y filtros 20 llegan las señales de excitación de alta frecuencia 21 y la de baja frecuencia 22, provenientes de los generadores respectivos. A su vez, las salidas de dicho circuito de acople y filtros 20, dirigen por un lado, la señal proveniente del receptor Rx 23, y por otro lado las señales de excitación de alta y baja frecuencia 24-25, desfasadas en 90° , a las bobinas de alta 63-64 y baja 65-66 frecuencia respectivamente.

Al mencionar que las señales de excitación están desfasadas en 90° se quiere significar que por cada par de bobinas de inducción de alta o baja

24

frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra. También, el hecho de que las bobinas estén en cuadratura, significa que para cada par de bobinas de alta y baja frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra como lo indica la Figura 4C.

En aquellos casos en los que la frecuencia de excitación de los espines A se encuentre en el rango de unos pocos Megahertz, tal como ocurre con la resonancia cuadrupolar del nitrógeno ^{14}N , el cálculo de los capacitores en la configuración pasa-altos arroja valores de difícil obtención comercial, razón por la cual es necesario adoptar la configuración pasa-bajos en la bobina jaula de pájaros, como se ilustra en la Figura 4A. La bobina jaula de pájaros descrita a continuación cumple con esta condición.

En la Figura 5B se ilustra una bobina jaula de pájaros 18, que también será rodeada por una bobina solenoidal 1 (no ilustrada) como en el caso de la Figura 5A, adaptada para tener en cuenta la condición de baja frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, previamente expuesto. En tal sentido, los capacitores C_3 que conectan en serie a las distintas espiras E, se calculan para que dicha bobina sintonice mediante H_1 , en la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, que estará en el orden de unos pocos MHz. En paralelo con cada capacitor C_3 se conectan circuitos acopladores

multi-banda AMB, que para el presente caso comprenden un elemento por
 choque de alta frecuencia L_{ca} , el cual se comporta como una alta impedancia para
 la frecuencia de resonancia de los espines A, y como un cortocircuito para la
 frecuencia de resonancia de los espines B. Por otro lado, los capacitores C_4 se
 calculan a la inversa, es decir de modo tal que se comporten como un
 cortocircuito a la frecuencia de resonancia de los espines A, y con una alta
 impedancia a la menor frecuencia de resonancia de los espines B. De este modo
 para señales inducidas a la frecuencia de resonancia de los espines A, la bobina
 jaula de pájaros 18 se comporta en la configuración pasa-bajos (Figura 4A). Para
 excitar al grupo de núcleos de espines B se genera un campo magnético H_2 de
 manera asimilable al principio del campo rotante de un motor eléctrico. Un
 micro-controlador 69 (o en su defecto un procesador digital de señales, u otro
 dispositivo similar) genera pulsos secuenciales de corriente que son transmitidos
 a cada una de las espiras E por medio de un conjunto de controladores 70, llaves
 MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', estando los controladores 70 conectados
 a la salida de dicho micro-controlador 69, los filtros pasa-bajos 71' conectados a
 cada una de las espiras E de un extremo de dicha bobina 18, y las llaves
 MOSFET's conectadas entre dichos controladores 70 y dichos filtros pasa-bajos
 71'. Es decir que introducimos un circuito anti-resonante que actúa como
 multiplexor el cual permite a la bobina jaula de pájaros 18 operar a una

26
49
frecuencia para H_2 del orden de decenas o centenas de KHz. Más específicamente, el conjunto formado por dicho micro-controlador 69, controladores 70, cadena de MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', se comporta como un circuito de acople y filtros de baja frecuencia similar al circuito de acople y filtros 20 de la Figura 5 A, pero en este caso el mismo es de acople directo y no inductivo sobre dicha bobina jaula de pájaros 18.

Se prevé además otro circuito de acople y filtros de alta frecuencia 67 para la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, el cual está conectado a un transmisor Tx y a un receptor Rx y a un par de bobinas 65-66, ubicadas en cuadratura, y acopladas por inducción mutua a dicha bobina jaula de pájaros 18. Dichas bobinas 65-66 son excitadas por señales de excitación de alta frecuencia desfasadas en 90° .

La bobina jaula de pájaros 18 posee la ventaja de generar campos circularmente polarizados, lo cual permite, en compuestos policristalinos, coleccionar las señales provenientes de cristales orientados en todas las direcciones respecto del eje de la bobina 18, originando así una mejor relación señal-ruido; y consecuentemente un aumento en la sensibilidad del detector. Por el contrario, el factor de calidad Q disminuye notablemente respecto de aquél que se puede obtener en bobinas de construcción solenoidal. Este efecto genera, en comparación con las bobinas solenoidales, un empeoramiento en la relación

señal-ruido (Y.K. Lee, H. Robert, D.K. Lathrop, "Circular Polarization Excitation and Detection in NQR", Journal of Magnetic Resonance, 148, 355 (2001)). Por otro lado un valor alto de Q produce un "tiempo muerto" del espectrómetro sensiblemente superior, el cual si no es adecuadamente controlado por un circuito del tipo "Q-damper" puede generar una relación señal-ruido de menor calidad que la producida por una bobina jaula de pájaros con Q menor. Es decir que dependiendo de la tecnología electrónica disponible y de las características de las muestras a detectar, puede ser más conveniente reemplazar la bobina jaula de pájaros 18, por una bobina solenoidal 72 como la descripta a continuación.

La Figura 5C ilustra una bobina solenoidal 72 con doble generación de campos oscilante H_1 y H_2 . Dicha bobina 72 es construida con espiras de ancho y de paso variables con el propósito de obtener campos homogéneos (ver A.F. Privalov, S.V. Dvinskikh y H.-M. Vieth, "Coil Design for Large-Volume High- B_1 Homogeneity for Solid-State NMR Applications", Journal of Magnetic Resonance, A 123, 157-160 (1996)). En este caso el eje de la bobina 72 coincide con el eje del túnel por el que circula el compuesto a detectar y/o analizar. En un plano perpendicular al eje longitudinal de dicha bobina 72 se ubica el eje longitudinal de un par de bobinas de Helmholtz 73 o su variante biplanar sin gradiente, siguiendo los diseños de E.C. Caparelli, D. Tomasi, y H. Panepucci, "Shielded biplanar Gradient Coil Design", Journal of Magnetic Resonance, 139,

725 (1999); u otra que cumpla la misma función. La señal excitatriz del grupo de núcleos de espines A se genera en el transmisor 74, pasa a través de un par de diodos cruzados de aislación 75, y se introduce a dicha bobina solenoidal 72, pasando primero por un transformador balanceado-no balanceado o "balum" 76. Un circuito de acople y filtros 77 para la frecuencia de resonancia de los espines A se sintoniza, en una configuración que se denomina "balanceada", a la bobina solenoidal 72. Dicho circuito de acople y filtros 77 comprende un conjunto de capacitores en serie 78 a 80; siendo uno de ellos variable para lograr dicha sintonía de modo balanceado. No hace falta incluir otro circuito de acople y filtros, ya que para este ejemplo de elemento sensor, el campo es linealmente polarizado.

Particularmente, el presente ejemplo de realización del elemento sensor también es de aplicación para aquellos casos en que la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A sea baja, de unos pocos Mhz, al igual que el caso descripto en la Figura 5B.

Por otro lado, la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) generada ingresa al conjunto receptor/digitalizador 81 por medio de una guía de cuarto de onda ($\lambda/4$) 82. La señal excitatriz del grupo de núcleos de espines B, se origina en un generador pulsado 83, el cual está sincronizado con un generador de pulsos (ver Figura 3) siendo una computadora de control 30 (ver Figura 7),

la que determina la frecuencia, fase e intensidad del campo H_2 . Un filtro pasabajos 84 aísla a dicho generador pulsado 83 de las altas frecuencias de la bobina solenoidal 72. Finalmente, un generador de campo magnético pulsado 85 genera el campo magnético H_0 en el par de bobinas de Helmholtz 73. En este esquema, nuevamente H_1 y H_2 se encuentran en un plano perpendicular a la dirección de H_0 .

La regla general es que los campos magnéticos H_1 , H_2 deben ser lo más uniforme posible en el volumen que ocupa el compuesto posible de detectar, y además la dirección del campo H_2 debe implementarse necesariamente perpendicular a la dirección del campo H_0 , para que la condición de resonancia magnética del grupo de núcleos de espines B posea la máxima eficiencia.

En la Figura 6 se describe el diagrama en bloques del aparato, prescindiendo de las partes mecánicas, es decir de los montajes, cinta transportadora, etc. La señal excitatriz de los núcleos cuadrupolares de los compuestos se generan en un transmisor y van al sensor 33, que puede ser cualquiera de los descritos anteriormente.

Dicho elemento sensor detecta la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN), y la dirige al receptor. La señal entra a dicho receptor a través de un dispositivo de protección del receptor 34. Esta señal se amplifica en varias etapas de amplificadores de alta frecuencia 35 y se filtra en los filtros 36 y 37.

50 7

Luego la señal amplificada ingresa al detector sensible a la fase 38, el cual junto al divisor y desfasador 39 forman el detector en cuadratura del espectrómetro. Finalmente la señal analógica es convertida a digital en el conversor A/D 41, siendo antes filtrada una vez más por los filtros 40. La señal digital se introduce a la computadora de control 30 para su análisis y posterior toma de decisiones. La ganancia de los amplificadores del receptor es controlada por la computadora a través de los controladores 42, de manera de poder adecuarla al volumen de cada compuesto en particular. Volviendo a como se genera una señal de excitación, partimos del pulso de alta frecuencia que se genera en el sintetizador digital directo (SDD) 43, el cual está comandado por la computadora 30, y de los pulsos digitales que se generan en el programador de pulsos 44, también comandado por la computadora 30. Ambos pulsos ingresan a la llave de alta frecuencia 45, cuya señal es amplificada en el preamplificador 46 y el amplificador de potencia 47, generándose así los pulsos de potencia de alta frecuencia, los cuales son los encargados de excitar a los núcleos cuadrupolares (grupo de núcleos de espines A, comúnmente ^{14}N y/o ^{35}Cl) pertenecientes al compuesto a detectar y/o analizar por el sensor 33, debido a la acción del campo magnético H_1 . El programador de pulsos 44 comanda también al circuito de cambio del factor de calidad Q 48. De esta manera se disminuye sustancialmente el tiempo muerto del espectrómetro 29 (ver Figura 7), aumentándose la relación

señal-ruido y por lo tanto disminuyendo el volumen mínimo de compuesto a detectar y/o analizar. Se define a este tiempo muerto como aquél que sucede inmediatamente después del apagado del pulso de alta frecuencia. En este tiempo queda almacenada energía en la bobina (jaula de pájaros 18 o solenoidal 72), la cual se superpone a la muy débil señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) apantallando a la detección. El cambio en el factor de calidad Q 48 permite que decaiga rápidamente la energía almacenada en la bobina (jaula de pájaros 18 o solenoidal 72), permitiendo así detectar señal en instantes más cercanos a la finalización del pulso de alta frecuencia. Debido a que la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) de algunos compuestos depende de la temperatura, es necesario mantener un proceso de auto-sintonía del espectrómetro 29 (ilustrado en la Figura 7) para inspeccionar a diferentes frecuencias de resonancia, de acuerdo a la temperatura que posea el compuesto en el interior del equipaje a inspeccionar. Para este fin se ha introducido el circuito de auto-sintonía 49. Finalmente la computadora de control 30 comanda a las diferentes salidas de alarma e información. A la alarma silenciosa 50, a la salida de audio 52 a la salida visual en un monitor 53 y a una salida gráfica 54. Un conjunto de luces 31 (ver también Figura 7) indica al pasajero y operador las diferentes acciones a tomar: por ejemplo, con luz verde se significa que el pasajero/equipaje debe continuar su camino, habiendo pasado la inspección con éxito, amarilla que se debe repetir la

inspección, la roja es una alarma visual para el personal de seguridad, y la blanca significa fuera de servicio. El circuito de cambio del factor de calidad Q 48 comprende diodos del tipo PIN conectados en oposición y comandados por un pulso de control proveniente del programador de pulsos 44. El conjunto de diodos cruzados y Zener en oposición sirven para disminuir el ruido de baja frecuencia generalmente producido por los diodos PIN. Para proteger al receptor de los pulsos de alta frecuencia provenientes del transmisor, generalmente se incluye una línea de cuarto de onda (no ilustrada) al sólo efecto de evitar manipular un cable coaxial que produce el mismo efecto pero que a la frecuencia de unos pocos MHz resulta de una longitud que dificulta su manejo. Por último el dispositivo de auto-sintonía 49 consiste en agregar o quitar capacitancia al/los capacitor/es (según sea el tipo de bobina a utilizar) de sintonía por medio de uno o más relays del tipo coaxial. Finalmente, la señal de excitación de baja frecuencia que genera el campo magnético H_2 se genera en el generador o micro-controlador respectivo 55, comandado por la computadora 30, por medio del amplificador de baja frecuencia 56 antes de ingresar al sensor 33. Este diagrama en bloque del aparato es de aplicación para compuestos que presentan doble resonancia cuadrupolar. El mismo deberá complementarse con el diagrama en bloques del aparato para la generación de H_0 descrito en la Figura 3, en aquellos casos que el compuesto a detectar y/o analizar posea, simultáneamente, resonancia

cuadruoplar nuclear y resonancia magnética nuclear.

Como ejemplo de aplicación, se muestra en la Figura 7 una vista esquemática de una disposición que utiliza un elemento sensor. La carcaza externa 32 puede tener el mismo aspecto que los aparatos de inspección comúnmente utilizados en los aeropuertos y que funcionan por irradiación del equipaje con rayos X. Esta carcaza 32 contiene en su interior al elemento sensor. El equipaje 27 se introduce en el túnel de dimensiones transversales X e Y, por medio de la cinta transportadora 28. Las dimensiones externas, representadas por A, B y C, dependen del volumen del sensor, el cual depende a su vez del tamaño del equipaje a inspeccionar. Estas dimensiones se encuentran en el orden de las dimensiones típicas de los actuales dispositivos de inspección instalados en los aeropuertos. Las señales de excitación para los campos magnéticos, así como la señal detectada de resonancia cuádrupolar nuclear (RCN) se generan, en el transmisor los primeros y en el detector-receptor los segundos, ambos dispositivos localizados en el espectrómetro 29. La computadora 30 controla todo el proceso de detección de manera de hacerlo totalmente automático, al mismo tiempo que colecta la señal de resonancia cuádrupolar nuclear (RCN) ya digitalizada y comanda, entre otros indicadores, a las alarmas visuales 31.

De ser necesario el campo magnético de baja frecuencia H_2 puede pulsarse en sincronismo con los pulsos de H_0 , ya que es efectivo solamente

54

cuando $H_0 \neq 0$. Esta posibilidad se menciona para aquellos casos en que no sea posible aislar convenientemente a la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) producida por los espines A de interferencias producidas por H_2 .

Finalmente nos referiremos a la doble resonancia cuadrupolar en compuestos en los cuales el núcleo cuadrupolar este acoplado mayormente con otro núcleo cuadrupolar de otra frecuencia de resonancia, como por ejemplo: nitrógeno con potasio, sodio, etc. El conjunto de núcleos de espines A sigue siendo observable directamente por resonancia cuadrupolar, por ejemplo, nitrógeno o cloro, y el grupo de núcleos de espines B lo forma alguno de los núcleos que posee, por ejemplo, una constante de acoplamiento cuadrupolar pequeña, y por lo tanto no detectable directamente, pero que están fuertemente acoplados al nitrógeno. En este caso en particular, no es necesario incluir el campo magnético estático H_0 . Solamente serán necesarios dos campos magnéticos H_1 y H_2 , oscilando el primero en la frecuencia de resonancia cuadrupolar correspondiente al grupo de núcleos de espines A, y el segundo en la frecuencia de resonancia cuadrupolar del grupo de núcleos de espines B, conforme al espectro cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines B. En otras palabras, no será necesaria la bobina solenoidal 1 de las Figuras 5A y 5B, ni las bobinas de Helmholtz 73 de la Figura 5C, ambas generadoras del campo magnético débil H_0 , ya que únicamente con una bobina jaula de pájaros 18 como la descrita en la

55 

Figura 5A ó 5B, o con una bobina solenoidal 72 como la descrita en la Figura 5C, se podrán generar dichos dos campos magnéticos H_1 y H_2 . En el caso de que ambas frecuencias de resonancia cuadrupolar sean altas, es decir del orden de los MHz, los elementos sensores de las Figuras 5A y 5C serán los de aplicación preferida, y en caso contrario se preferirán los elementos sensores de las Figuras 5B y/o 5C. Tal como hemos mencionado anteriormente, se define como frecuencia alta a la mayor de las dos frecuencias, y como frecuencia baja a la menor de las dos frecuencias. Los circuitos acopladores multi-banda AMB y los circuitos de acople y filtros pueden ser calculados por cualquier técnico del oficio de nivel medio, de manera que cumplan las funciones previamente descritas. La asignación de espines A y B se lleva a cabo de manera de definir como grupo de núcleos de espines A aquellos que posean la mejor señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura.

La frecuencia de resonancia cuadrupolar del grupo de núcleos de espines B, posee una constante de acoplamiento cuadrupolar, la cual generalmente es pequeña, y que dependerá del espectro cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines B. El campo magnético H_1 al cual se somete dicho grupo de núcleos de espines A es uniforme, oscilando en la alta frecuencia, y el campo magnético H_2 al cual se somete a dicho grupo de núcleos de espines B es uniforme oscilando en la alta o en la baja frecuencia, según sea el espectro

52 ~~7/3~~

cuadrupolar de los núcleos B.

La señal de resonancia cuadrupolar detectada puede obtenerse mediante una secuencia de señales de espín-eco.

También puede ser obtenida por medio del procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), el cual consistirá en:

irradiar al grupo de núcleos de espines A con dicho primer campo magnético H_1 ajustado a su frecuencia de resonancia;

programar la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance");

cambiar, durante la etapa de detección, la frecuencia de dicho sintetizador (SDD) por medio de un pulso de comando proveniente de un programador de pulsos para aumentar la relación señal-ruido; y

digitalizar la señal por medio de un conversor analógico/digital a una frecuencia fija del orden de 10 a 100 kHz, según sea más conveniente.

Además se podrá combinar dicha técnica TONROF con secuencias de pulsos simples o compuestos, denominados estacionarios y no estacionarios, de la manera descrita a continuación.

Dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), puede ser aplicado a una secuencia estacionaria de

57/4

pulsos simples denominada de precesión libre de estado estacionario (SSFP) ("Steady State Free Precession"), la cual consistirá en:

irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de $\pi/2$ sobre los grupos de núcleos de espines A; y

digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos.

También la técnica TONROF puede ser aplicada a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia (SORC) ("Strong Off Resonant Comb"), en la cual ambas señales cuadrupolares se excitan y se detectan en la condición de fuera de resonancia.

Finalmente también podrá ser aplicada a una secuencia no estacionaria de pulsos denominada de espín-eco por enganche del espín (SLSE) ("Spin Lock Spin Echo"), la cual mantiene a la señal del eco de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo T_2 efectivo, mayor al decaimiento T_2 de la secuencia de pulsos, y que consistirá en:

- aplicar al compuesto un primer pulso de alta frecuencia proveniente de dicho primer campo magnético H_1 con una amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de 90° y con una fase de 0° para dicho sintetizador digital directo (SDD);

- luego de transcurrido un tiempo τ , aplicar un nuevo pulso de alta

frecuencia ahora del doble de duración ó que reoriente a la muestra en 180° y con fase a 90° respecto de la del pulso anterior para que, exactamente a un mismo período τ desde que finaliza dicho nuevo pulso de alta frecuencia, aparezca el eco de espín;

- repetir el paso anterior hasta coleccionar n ecos, digitalizarlos y sumarlos.

En lo que respecta a los elementos sensores utilizados para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar nuclear, se debe tener en cuenta que no será necesario generar un campo magnético débil H_0 .

Un elemento sensor preferido comprende una primera bobina 4 que genera un primer campo magnético oscilante en alta frecuencia H_1 , y una segunda bobina que genera un segundo campo magnético oscilante en alta o en baja frecuencia H_2 , 4', según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B. Un blindaje interno 2 está dispuesto entre dichas bobinas 4, 4' y el volumen libre del túnel que es atravesado por el compuesto a detectar y/o analizar. Dicha bobinas 4, 4' están rodeadas, a su vez, por un blindaje externo 3, tal como se describe en la Figura 3, sin incluir la bobina solenoidal 1 ni el circuito asociado para la generación y control del campo H_0 .

Dichas primera 4 y segunda 4' bobinas pueden conformar, al igual

que en los ejemplos anteriores, una única bobina jaula de pájaros 18, como la descrita en la Figuras 5A ó 5B, con la condición de que el primer campo magnético H_1 oscile en la alta frecuencia, mientras que el segundo campo magnético H_2 , pueda oscilar en la alta o en la baja frecuencia, según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B. En particular, una bobina jaula de pájaros 18 tal como la ilustrada en la Figura 5A, comprenderá una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_1 , y en paralelo por medio de capacitores C_2 , circuitos acopladores multi-banda AMB, conectados en paralelo con dichos capacitores C_1 , y bobinas de inducción 63-64 y 65-66 para las frecuencias alta y baja respectivamente, ubicadas en cuadratura, y excitadas con señales desfasadas en 90° . Dichas bobinas están conectadas a un circuito de acople y filtros 20 como el descrito en la Figura 5A.

El circuito acoplador multi-banda AMB está constituido por un circuito L_3C_3 sintonizado con dicho capacitor C_1 y las corrientes de las bandas de baja y alta frecuencia circulan simultáneamente por dichas espiras E de manera que si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en la banda de las altas frecuencias, el capacitor C_1 entra en cortocircuito con ayuda del AMB y dicha jaula de pájaros 18 se comporta como un filtro pasa-altos ("high-pass"), y si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está en la banda de las bajas frecuencias, el capacitor C_2 se pone en cortocircuito y dicha jaula de pájaros

se comporta como un filtro pasa- bajos ("low pass"). El blindaje interno 2 se construye a partir de al menos una plancha preferentemente cilíndrica de material epoxy con depósito de una película de cobre con cortes de geometría adecuada, como por ejemplo en forma de barras, círculos, etc., sobre la que se construyen bastones de película de cobre paralelos al eje longitudinal del túnel de inspección de equipaje, con uno de sus extremos unidos eléctricamente a tierra.

Otro ejemplo de realización de bobina jaula de pájaros 18, es similar al descrito en la Figura 5B, el cual tiene en cuenta la condición de baja frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A. En tal sentido, los capacitores C_3 que conectan en serie a las distintas espiras E, se calculan para que dicha bobina sintonice mediante H_1 , en la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, que estará en el orden de unos pocos MHz. En paralelo con cada capacitor C_3 se conectan circuitos acopladores multi-banda, AMB, que comprenden un elemento por choque de alta frecuencia L_{H} , el cual se comporta como una alta impedancia para la frecuencia de resonancia de los espines A, y como un cortocircuito para la menor frecuencia de resonancia de los espines B. Por otro lado, los capacitores C_4 se calculan a la inversa, es decir de modo tal que se comporten como un cortocircuito a la frecuencia de resonancia de los espines A, y con una alta impedancia a la menor frecuencia de resonancia de los espines B. De este modo para señales inducidas a la frecuencia de resonancia de los

espines A, la bobina jaula de pájaros 18 se comporta como un filtro pasa-bajos (Figura 4A), generándose un campo magnético H_1 asimilable al principio del campo rotante de un motor eléctrico. Un micro-controlador 69 (o en su defecto un procesador digital de señales, u otro dispositivo similar) genera pulsos secuenciales de corriente que son transmitidos a cada una de las espiras E por medio de un conjunto de controladores 70, llaves MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', estando los controladores 70 conectados a la salida de dicho micro-controlador 69, los filtros pasa-bajos 71' a cada una de las espiras E de un extremo de dicha jaula de pájaros 18, y las llaves MOSFET's entre dichos controladores 70 y dichos filtros pasa-bajos 71'. Es decir que introducimos un circuito anti-resonante que actúa como multiplexor el cual permite a la bobina jaula de pájaros 18 operar a una frecuencia para H_2 del orden de decenas a centenas de KHz. Más específicamente, el conjunto formado por dicho micro-controlador 69, controladores 70, cadena de MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', se comporta como un circuito de acople y filtros similar al filtro de acople y filtros 20 del ejemplo anterior, pero en este caso será de acople directo y no inductivo sobre dicha bobina jaula de pájaros 18.

Se prevé además otro circuito de acople y filtros 67 para la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, el cual está conectado a un transmisor Tx y a un receptor Rx. Dicho circuito de acople y filtros 67 excita

a bobinas de inducción 65-66 ubicadas en cuadratura y acopladas por inducción mutua a dicha bobina jaula de pájaros 18, por medio de señales desfasadas en 90°.

Finalmente, se podrá utilizar un elemento sensor similar al ilustrado en la Figura 5C y que comprenderá, únicamente, una bobina solenoidal 72 que genera, simultáneamente, un primer campo magnético H_1 y un segundo campo magnético H_2 . Dicha bobina 72 comprende espiras de ancho y de paso variables; un transmisor 74 que genera una señal excitatriz; un par de diodos cruzados 75 conectados a la salida de dicho transmisor; un transformador balanceado o "balum" 76 conectado a la salida de dicho par de diodos cruzados 75; un circuito de acople y filtros 77 para la alta frecuencia que se sintoniza adecuadamente, conectado a la salida de dicho transformador 76, y que está constituido por una pluralidad de capacitores 78 a 80, siendo uno de ellos variable para permitir la sintonía del circuito de acople y filtros 77 con la bobina solenoidal 72. No hace falta incluir otro circuito de acople y filtros ya que para este ejemplo de elemento sensor, el campo es linealmente polarizado. También se incluye un conjunto receptor/digitalizador 81 al que ingresa la señal por medio de una guía de cuarto de onda ($\lambda/4$) conectada entre dicho par de diodos cruzados 75 y dicho transformador balanceado 76. La señal digitalizada es procesada por la computadora de control 30.

63

El diagrama en bloques del aparato asociado a los distintos elementos sensores arriba mencionados, no contempla los circuitos de control y regulación de campo pulsado H_0 de la Figura 3. El elemento sensor será una bobina jaula de pájaros 18 que no incluye a la bobina solenoidal 1 de las Figuras 5A y 5B, o una bobina solenoidal 72 que no incluye a las bobinas de Helmholtz de la Figura 5C.

La disposición que incluye a los elementos sensores arriba expuestos, para detectar y/o analizar compuestos que presentan, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar nuclear, será similar a la ilustrada en la Figura 7.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A capaces de resonar cuadrupolarmente; y un grupo de núcleos de espines B, capaces de resonar magnéticamente, estando dicho método caracterizado porque comprende:

a) aplicar un primer campo magnético H_1 sobre dicho grupo de núcleos de espines A, oscilando dicho campo H_1 en la frecuencia de resonancia cuadrupolar de dichos núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético H_0 el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante H_1 ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético H_2 que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dichos núcleos de espines B en dicho campo magnético H_0 ;

b) apagar dicho segundo campo magnético H_0 cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A es máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y

67
65

en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

c) digitalizar y sumar las señales detectadas mientras H_0 está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para H_1 ;

d) encender nuevamente dicho campo magnético H_0 , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e) repetir las etapas b) a d) hasta obtener la relación señal-ruido adecuada para detectar dicho compuesto; y

f) emitir una señal de alarma en el caso de detección positiva o en el caso de señal negativa proceder con la detección y/o análisis del siguiente compuesto.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso de no lograr una relación señal-ruido adecuada en la etapa e) por efecto de la relajación efectiva de la señal cuadrupolar de los espines A; dicho método comprende, a continuación de dicho paso e), repetir los siguientes pasos hasta lograr dicha relación señal-ruido adecuada:

e1) almacenar dichas señales detectadas;

e2) esperar hasta que dicho grupo de espines A relaje hasta alcanzar su equilibrio térmico con la red;

e3) aplicar nuevamente dicho primer campo magnético H_1 sobre dicho grupo de núcleos de espines A oscilando, dicho campo H_1 , en la frecuencia

63
66

de resonancia cuadrupolar de dichos núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, dichos otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético H_0 el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante H_1 ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético H_2 que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dichos núcleos de espines B;

e4) apagar dicho segundo campo magnético H_0 cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A sea máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

e5) digitalizar y sumar las nuevas señales detectadas mientras H_0 está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para H_1 ;

e6) encender nuevamente dicho campo magnético H_0 , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e7) repetir las etapas e4) a e6) hasta lograr una relación señal-ruido adecuada para el compuesto; y

e8) promediar las nuevas señales detectadas con las almacenadas en el paso e1), formando un nuevo conjunto de señales detectadas.

28/67

3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho primer campo magnético H_1 al cual se somete dicho grupo de núcleos de espines A es uniforme, oscilando en alta frecuencia.

4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos segundo y tercero campos magnéticos a los cuales se somete a dicho grupo de núcleos de espines B se aplican simultáneamente y son perpendiculares entre sí, siendo H_0 uniforme, débil, y durante el tiempo en el que permanece encendido, suficientemente homogéneo y estable; y siendo H_2 uniforme oscilando en baja frecuencia.

5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque la uniformidad de dicho segundo campo magnético H_0 , $\Delta H_0/H_0$, se calcula a partir del ancho de banda de la resonancia de los espines B, $\Delta\omega$, y el ancho de la banda de excitación en la baja frecuencia $\Delta\omega_2$ definida por $H_2(t)$.

6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el ancho de banda de la resonancia de los espines B, $\Delta\omega$, es una característica del compuesto a detectar, y se expresa en términos del campo magnético como $\Delta\omega = \gamma \Delta H$, donde ΔH se refiere principalmente a los campos locales sentidos por los protones en la molécula del compuesto que se busca detectar, y γ es el factor de acoplamiento giromagnético.

7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque la máxima

variación de dicho segundo campo magnético H_0 , ΔH_0 , es menor o del orden de la dispersión en los campos locales ΔH , y el ancho de banda $\Delta\omega_2 = \gamma\Delta H_2$ cumpla con la condición de excitación máxima, es decir $\Delta\omega_2 > \Delta\omega_0 \Delta\omega$.

8. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque la estabilidad en el tiempo de dicho segundo campo magnético $H_0(t)$, está determinada siempre que el ancho de banda de dicho campo H_0 , $\Delta\omega_0$, no exceda el rango impuesto por el ancho de banda de dicho tercer campo magnético H_2 , $\Delta\omega_2$, durante todo el período de aplicación del mismo.

9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de corte de dicho segundo campo magnético H_0 está preferentemente entre los 10 y 100 μs , y más preferiblemente cercano a los 10 μs .

10. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio de una secuencia espín-eco.

11. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio del procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), el cual consiste en:

programar la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance");

irradiar al grupo de núcleos de espines A con dicho primer campo magnético H_1 ajustado a su frecuencia de resonancia;

cambiar, al comienzo de período del apagado de dicho segundo campo magnético H_0 , la frecuencia de dicho sintetizador (SDD) por medio de un pulso de comando proveniente de un programador de pulsos;

digitalizar la señal por medio de un conversor analógico/digital a una frecuencia fija del orden de 10 a 100 kHz, según sea más conveniente; y

filtrar el ruido de línea base y/o de interferencia por señal que persiste luego del apagado de dicho campo, de manera que aumente la relación señal-ruido.

12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada de precesión libre de estado estacionario o SSFP ("Steady State Free Precession"), que consiste en:

irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de $\pi/2$ sobre los grupos de núcleos de espines A; y

digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos.

13. Método según la reivindicación 12, caracterizado porque el pulso de

dicho segundo campo magnético H_0 comienza en coincidencia con cada pulso de $\pi/2$ de dicho primer campo magnético H_1 , y finaliza a un tiempo convenientemente elegido entre los pulsos sucesivos de $\pi/2$.

14. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia ó SORC ("Strong Off Resonant Comb"), en la cual la señal cuadrupolar se excita y se detecta en la condición de fuera de resonancia y que consiste en combinar simultáneamente los pulsos de dicho segundo campo magnético H_0 en el semiperíodo que abarca los pulsos de excitación de dicho primer campo magnético H_1 y la mitad del período de evolución libre entre los pulsos de alta frecuencia, al mismo tiempo que es aplicado dicho tercer campo magnético H_2 .

15. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia no estacionaria de pulsos compuestos denominada de espín-eco por enganche del espín SLSE ("Spin Lock Spin Echo"), la cual mantiene a la señal del eco de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo T_2 efectivo, mayor al decaimiento T_2 de la secuencia de pulsos y que consiste en:

23
21

- aplicar al compuesto un primer pulso de alta frecuencia proveniente de dicho primer campo magnético H_1 con una amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de 90° y con una fase de 0° para dicho sintetizador digital directo (SDD);

- luego de transcurrido un tiempo τ , aplicar un nuevo pulso de alta frecuencia ahora del doble de duración ó que reoriente a la muestra en 180° y con fase a 90° respecto de la del pulso anterior para que, exactamente a un mismo período τ desde que finaliza dicho nuevo pulso de alta frecuencia, aparezca el eco de espín;

- repetir el paso anterior hasta coleccionar n ecos, digitalizarlos y sumarlos.

16. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho tercer campo magnético H_2 puede pulsarse en sincronismo con los pulsos de H_0 , en aquellos casos en que no sea posible aislar convenientemente a la señal de resonancia cuadrupolar nuclear producida por los espines A de interferencias producidas por H_2 .

17. Un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan doble resonancia cuadrupolar nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A y un grupo de núcleos de espines B, que son capaces de resonar cuadrupolarmente, caracterizado porque dicho método comprende aplicar, simultáneamente, a dicho grupo de núcleos de espines A un primer

campo magnético oscilante H_1 en su frecuencia de resonancia cuadrupolar, y a dicho grupo de núcleos de espines B un segundo campo magnético oscilante H_2 , en su frecuencia de resonancia cuadrupolar.

18. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque el grupo de núcleos de espines B posee una constante de acoplamiento cuadrupolar que depende del espectro cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines B.

19. Método según la reivindicación 18, caracterizado porque dicha constante de acoplamiento cuadrupolar es generalmente pequeña.

20. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho primer campo magnético H_1 al cual se somete dicho grupo de núcleos de espines A es uniforme, oscilando en alta frecuencia.

21. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho segundo campo magnético H_2 al cual se somete a dicho grupo de núcleos de espines B es uniforme oscilando en alta o en baja frecuencia, según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B.

22. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque dicha señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio de una secuencia espín-eco.

23. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque la señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio del procedimiento de

excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), el cual consiste en:

programar la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance");

irradiar al grupo de núcleos de espines A con dicho primer campo magnético H_1 ajustado a su frecuencia de resonancia;

cambiar, al comienzo de la etapa de detección, la frecuencia de dicho sintetizador SDD por medio de un pulso de comando proveniente de un programador de pulsos para aumentar la relación señal-ruido; y

digitalizar la señal por medio de un conversor analógico/digital a una frecuencia fija del orden de 10 a 100 kHz, según sea más conveniente.

24. Método según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada de precesión libre de estado estacionario o SSFP ("Steady State Free Precession"), la cual consiste en:

irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de $\pi/2$ sobre los grupos de núcleos de espines A; y

digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos.

76
74

25. Método según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia ó SORC ("Strong Off Resonant Comb"), en la cual ambas señales cuadrupolares se excitan y se detectan en la condición de fuera de resonancia.

26. Método según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia no estacionaria de pulsos denominada de espín-eco por enganche del espín SLSE ("Spin Lock Spin Echo"), la cual mantiene a la señal del eco de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo T_2 efectivo, mayor al decaimiento T_2 de la secuencia de pulsos, y que consiste en:

- aplicar al compuesto un primer pulso de alta frecuencia proveniente de dicho primer campo magnético H_1 con una amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de 90° y con una fase de 0° para dicho sintetizador digital directo (SDD);

- luego de transcurrido un tiempo τ , aplicar un nuevo pulso de alta frecuencia ahora del doble de duración ó que reoriente a la muestra en 180° y con fase a 90° respecto de la del pulso anterior para que, exactamente a un mismo

período τ desde que finaliza dicho nuevo pulso de alta frecuencia, aparezca el eco de espín;

- repetir el paso anterior hasta coleccionar n ecos, digitalizarlos y sumarlos.

27. Un elemento sensor para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicho elemento sensor comprende:

- a) una primer bobina que genera dicho segundo campo magnético H_0 ;
- b) una segunda bobina que genera dicho primer campo magnético oscilante en alta frecuencia H_1 ; y
- c) una tercer bobina que genera dicho tercer campo magnético oscilante en baja frecuencia H_2 .

28. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque la bobina que genera dicho campo magnético oscilante en alta frecuencia H_1 está ubicada lo más cerca posible del volumen del compuesto a detectar y/o analizar.

29. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque dicha primer bobina está rodeada internamente por un blindaje interno.

30. Un elemento sensor según las reivindicaciones 27 y 29, caracterizado porque dichas segunda y tercer bobinas están ubicadas entre dicho blindaje interno y el volumen libre del túnel que es atravesado por el compuesto a detectar

28
26

y/o analizar.

31. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque un blindaje externo rodea exteriormente a dichas tres bobinas.

32. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque dicha primer bobina es una bobina solenoidal, y dichas segunda y tercer bobinas conforman una bobina jaula de pájaros.

33. Un elemento sensor según la reivindicación 32, caracterizado porque dicha bobina solenoidal posee un ancho y un paso de espiras variables a lo largo del eje de simetría de la misma.

34. Un elemento sensor según las reivindicaciones 29 y 31, caracterizado porque dichos blindajes interno y externo se construyen a partir de al menos una plancha metálica preferentemente cilíndrica con cortes de geometría adecuada, con uno de sus extremos unidos eléctricamente a tierra.

35. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque dicha primer bobina está conectada a un filtro pasa-bajos, a fin de evitar la introducción de interferencias a dichas segunda y tercer bobinas; y a un circuito regulado que es un regulador proporcional que controla a la corriente que circula en una cadena de MOSFET's cuya actuación en el tiempo está comandada por un pulso de comando del campo, proveniente de un circuito programador de pulsos.

36. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque la potencia eléctrica suministrada a dicha primer bobina se lleva a cabo por medio de una primera fuente de alimentación, convenientemente protegida de contracorrientes preferentemente por un diodo, siendo la intensidad de corriente controlada por un dispositivo de control de campo magnético H_0 .

37. Un elemento sensor según las reivindicaciones 35 y 36, caracterizado porque dicho dispositivo de control de H_0 sensa la corriente en una resistencia conectada en paralelo a dicha cadena de MOSFET's y, mediante un integrador-derivador proporcional (PID), comanda a un controlador compuesto por transistores para entregar la corriente adecuada de comando a dicha cadena de MOSFET's.

38. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque un circuito de encendido conformado por un par de diodos, un capacitor, una segunda fuente de alimentación y un tiristor, provee la energía extra al momento de conectar la corriente en dicha primer bobina, con el propósito de disminuir el tiempo de conexión.

39. Un elemento sensor según las reivindicaciones 35 y 38, caracterizado porque un pulso corto, proveniente de dicho circuito programador de pulsos, comanda a dicho tiristor por medio de un controlador.

40. Un elemento sensor según la reivindicación 39, caracterizado porque

dicho pulso corto ocurre inmediatamente antes de que comience el pulso de comando del campo, conectando a dicho capacitor con dicho circuito regulado, y así entregar toda la energía acumulada en dicho capacitor, siendo la tensión en la segunda fuente de alimentación regulada hasta obtener la intensidad de campo magnético H_0 deseada.

41. Un elemento sensor según la reivindicación 35, caracterizado porque dicho circuito regulado puede ser reemplazado por una llave compuesta por un tiristor y su respectivo controlador.

42. Un elemento sensor según la reivindicación 32, caracterizado porque dicha bobina jaula de pájaros está constituida por:

una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_1 , y en paralelo por medio de capacitores C_2 ,

circuitos acopladores multi-banda, conectados en paralelo con dichos capacitores C_1 , y

circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia.

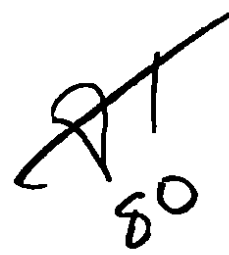
43. Un elemento sensor según la reivindicación 42, caracterizado porque dichos circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia excitan por medio de señales de excitación desfasadas en 90° a bobinas de alta y baja frecuencia ubicadas en cuadratura y acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

44. Un elemento sensor según la reivindicación 43, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en 90° significa que en cada par de bobinas de inducción de alta y baja frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.

45. Un elemento sensor según la reivindicación 43, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que para cada par de bobinas de alta y baja frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra.

46. Un elemento sensor según la reivindicación 42, caracterizado porque dichos circuitos acopladores multi-banda AMB están constituidos por circuitos L_3C_3 sintonizados con dichos capacitores C_1 .

47. Un elemento sensor según la reivindicación 42, caracterizado porque corrientes de alta y baja frecuencia circulan simultáneamente por dicha pluralidad de espiras E que conforman dicha bobina jaula de pájaros, de manera que si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en el orden de la alta frecuencia, los capacitores C_1 entran en cortocircuito y dicha bobina jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-altos ("high-pass"), y si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está en el orden de la baja frecuencia, los capacitores C_2 entran en cortocircuito, y dicha bobina jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-bajos ("low-pass").



48. Un elemento sensor según la reivindicación 32, caracterizado porque dicha bobina jaula de pájaros está constituida por:

una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_3 , y en paralelo por medio de capacitores C_4 ;

un micro-controlador que genera pulsos secuenciales de corriente en las espiras E de un extremo de dicha bobina;

un circuito de acople y filtros directo no inductivo para la baja frecuencia conectado entre dicho micro-controlador y dichas espiras E de dicho extremo de dicha bobina; y

un circuito de acople y filtros para alta frecuencia.

49. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dichos capacitores C_3 se calculan para que dicha bobina sintonice en la frecuencia de resonancia de los espines A.

50. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dichos capacitores C_4 se calculan de modo tal que presenten una impedancia prácticamente nula a dicha frecuencia de resonancia de los espines A, pero que a su vez sea alta a las bajas frecuencias.

51. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros directo no inductivo comprende controladores, llaves MOSFET's y filtros pasa-bajos.

81

52. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia excita por medio de señales desfasadas en 90° a dos bobinas ubicadas en cuadratura, acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

53. Un elemento sensor según la reivindicación 52, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en 90° significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.

54. Un elemento sensor según la reivindicación 52, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra.

55. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque cuando la frecuencia de excitación del grupo de núcleos de espines A se encuentra en el rango de unos pocos Megahertz, los capacitores C_3 sintonizan a la bobina en la configuración pasa-bajos y los capacitores C_4 se cortocircuitan para obtener dicha configuración.

56. Un elemento sensor para la detección de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética

23
82

nuclear, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 1 a 1.6, caracterizado porque dicho elemento sensor comprende:

una bobina solenoidal que genera, simultáneamente, dichos primer y tercer campos magnéticos oscilantes H_1 y H_2 ;

bobinas de Helmholtz o su variante biplanar sin gradiente, que generan dicho segundo campo magnético H_0 ;

un transmisor que genera una señal excitatriz para generar dicho campo H_1 ;

un par de diodos cruzados conectados a la salida de dicho transmisor;

un transformador balanceado-no balanceado o "balum" conectado a la salida de dicho par de diodos cruzados;

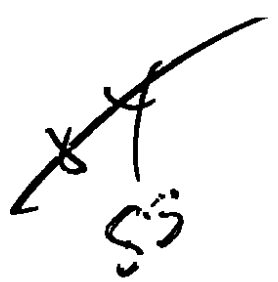
un circuito de acople y filtros para alta frecuencia, conectado a la salida de dicho transformador balanceado-no balanceado,

un conjunto receptor/digitalizador al que ingresa la señal por medio de una guía de cuarto de onda ($\lambda/4$) conectada entre dicho par de diodos cruzados y dicho transformador balanceado-no balanceado;

un generador pulsado de baja frecuencia, sincronizado con un generador de pulsos que genera la señal excitatriz para dicho campo H_2 ; y

un filtro pasa-bajos conectado a la salida de dicho generador pulsado.

57. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque



dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia se sintoniza en una configuración de modo balanceado.

58. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dicha bobina solenoidal posee espiras de ancho y de paso variables.

59. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque el plano que contiene al eje longitudinal de dichas bobinas de Helmholtz es perpendicular al eje longitudinal de dicha bobina solenoidal.

60. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dichas bobinas de Helmholtz rodean a dicha bobina solenoidal.

61. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dichas bobinas de Helmholtz están conectadas a un filtro pasa-bajos por uno de sus extremos, a fin de evitar la introducción de interferencias a dicha bobina solenoidal; y por el otro de sus extremos a un circuito regulado que es un regulador proporcional que controla a la corriente que circula en una cadena de MOSFET's cuya actuación en el tiempo está comandada por un pulso de comando del campo, proveniente de un circuito programador de pulsos.

62. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque la potencia eléctrica es suministrada a dichas bobinas de Helmholtz por una primera fuente de alimentación, convenientemente protegida de contracorrientes preferentemente por un diodo, siendo la intensidad de corriente controlada por

un dispositivo de control de campo magnético H_0 .

63. Un elemento sensor según la reivindicación 62, caracterizado porque dicho dispositivo de control de campo magnético H_0 sensa la corriente en una resistencia conectada en paralelo a dicha cadena de MOSFET's y, mediante un integrador-derivador proporcional (PID), comanda a un controlador compuesto por transistores para entregar la corriente adecuada de comando a dicha cadena de MOSFET's.

64. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque un circuito de encendido conformado por un par de diodos, un capacitor, una segunda fuente de alimentación y un tiristor, provee la energía extra al momento de conectar la corriente en dichas bobinas de Helmholtz, con el propósito de disminuir el tiempo de conexión.

65. Un elemento sensor según las reivindicaciones 61 y 64, caracterizado porque un pulso corto, proveniente de dicho circuito programador de pulsos, comanda a dicho tiristor por medio de un controlador.

66. Un elemento sensor según la reivindicación 65, caracterizado porque dicho pulso corto ocurre inmediatamente antes de que comience el pulso de comando del campo, conectando a dicho capacitor con dicho circuito regulado, y así entregar toda la energía acumulada en dicho capacitor, siendo la tensión en la segunda fuente de alimentación regulada hasta obtener la intensidad de campo

26
85

magnético H_0 deseada.

67. Un elemento sensor según la reivindicación 61, caracterizado porque dicho circuito regulado puede ser reemplazado por una llave compuesta por un tiristor y su respectivo controlador.

68. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para la alta frecuencia comprende una pluralidad de capacitores, siendo uno de ellos variable para permitir una sintonía en configuración de modo balanceado a la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A.

69. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dicho filtro pasa-bajos aísla a dicho generador pulsado de las altas frecuencias de la bobina solenoidal.

70. Un elemento sensor para la detección de compuestos que tienen un grupo de núcleos de espines A y un grupo de núcleos de espines B, ambos capaces de resonar cuadrupolarmente, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 17 a 26, caracterizado porque comprende una primer bobina que genera un primer campo magnético oscilante en alta frecuencia H_1 , y una segunda bobina que genera un segundo campo magnético oscilante en alta o en baja frecuencia H_2 , según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B; estando dichas primer y segunda bobinas ubicadas entre un blindaje

externo a ambas y el volumen libre del túnel que es atravesado por el compuesto a detectar y/o analizar.

71. Un elemento sensor según la reivindicación 70, caracterizado porque dichas primera y segunda bobinas conforman una bobina jaula de pájaros.

72. Un elemento sensor según la reivindicación 71, caracterizado porque dicha bobina de jaula de pájaros comprende:

una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_1 , y en paralelo por medio de capacitores C_2 ,

circuitos acopladores multi-banda, conectados en paralelo con dichos capacitores C_1 , y

circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia.

73. Un elemento sensor según la reivindicación 72, caracterizado porque dichos circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia excitan por medio de señales desfasadas en 90° a bobinas de alta y baja frecuencia ubicadas en cuadratura y acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

74. Un elemento sensor según la reivindicación 73, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en 90° significa que en cada par de bobinas de inducción de alta y baja frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.

87
87

75. Un elemento sensor según la reivindicación 73, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que para cada par de bobinas de alta y baja frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra.

76. Un elemento sensor según la reivindicación 72, caracterizado porque dichos circuitos acopladores multi-banda AMB están constituidos por circuitos L_3C_3 sintonizados con dichos capacitores C_1 .

77. Un elemento sensor según la reivindicación 72, caracterizado porque corrientes de alta y baja frecuencias circulan simultáneamente por dichas espiras E que conforman dicha bobina jaula de pájaros, de manera que si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en la banda de las altas frecuencias, el capacitor C_1 entra en cortocircuito con ayuda del AMB y dicha jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-altos ("high pass"), y si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está en la banda de las bajas frecuencias, el capacitor C_2 se pone en cortocircuito y dicha jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-bajos ("low pass").

78. Un elemento sensor según la reivindicación 70, caracterizado porque dicho blindaje externo se construye a partir de al menos una plancha metálica preferentemente cilíndrica con cortes de geometría adecuada, con uno de sus extremos unidos eléctricamente a tierra.

79. Un elemento sensor según la reivindicación 71, caracterizado porque

29
38

dicha bobina de jaula de pájaros comprende:

una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_3 , y en paralelo por medio de capacitores C_4 ;

circuitos acopladores multi-banda conectados en paralelo a dichos capacitores C_3 ;

un micro-controlador que genera pulsos secuenciales de corriente en las espiras E de un extremo de dicha bobina;

un circuito de acople y filtros directo no inductivo conectado entre dicho micro-controlador y dichas espiras E de dicho extremo de dicha bobina; y

un circuito de acople y filtros para alta frecuencia.

80. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dichos capacitores C_3 sintonizan a dicha bobina en la frecuencia de resonancia cuádrupolar de los espines A.

81. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dichos capacitores C_4 se calculan de modo tal que presenten una impedancia prácticamente nula a la frecuencia de resonancia cuádrupolar de los espines B, pero que a su vez sea alta a las bajas frecuencias.

82. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dichos circuitos acopladores multi-banda comprenden, preferentemente, elementos por choque de alta frecuencia L_{ch} .

89

83. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros directo no inductivo está formado por controladores, llaves MOSFET's y filtros pasa-bajos.

84. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia excita mediante señales desfasadas en 90° a bobinas de alta frecuencia ubicadas en cuadratura, y acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

85. Un elemento sensor según la reivindicación 84, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en 90° significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.

86. Un elemento sensor según la reivindicación 84, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra.

87. Un elemento sensor para la detección de compuestos que tienen un grupo de núcleos de espines A y un grupo de núcleos de espines B, ambos capaces de resonar cuádrupolarmente, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 17 a 26, caracterizado porque dicho elemento

sensor comprende:

una bobina solenoidal que genera simultáneamente dichos primer y tercer campos magnéticos oscilantes H_1 ;

un transmisor que genera una señal excitatriz que genera dichos campos H_1 y H_2 ;

un par de diodos cruzados conectados a la salida de dicho transmisor;

un transformador balanceado-no balanceado o "balum" conectado a la salida de dicho par de diodos cruzados;

un circuito de acople y filtros para alta frecuencia conectado a la salida de dicho transformador balanceado-no balanceado;

un conjunto receptor/digitalizador al que ingresa la señal por medio de una gufa de cuarto de onda ($\lambda/4$) conectada entre dicho par de diodos cruzados y dicho transformador balanceado-no balanceado;

un generador pulsado de baja frecuencia, sincronizado con un generador de pulsos que genera la señal excitatriz para dicho campo H_2 ; y

un filtro pasa-bajos conectado a la salida de dicho generador pulsado.

88. Un elemento sensor según la reivindicación 87, caracterizado porque dicha bobina solenoidal posee espiras de ancho y de paso variables.

89. Un elemento sensor según la reivindicación 87, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia está constituido por una

pluralidad de capacitores, siendo uno de ellos variable para permitir una sintonía en configuración de modo balanceado a la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A.

90. Un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones 27 a 89, caracterizado porque el compuesto a detectar y/o analizar es, preferentemente, una sustancia sólida amorfa o policristalina, como por ejemplo explosivos, alcaloides, o lo similar que están localizados en diferentes tipos de contenedores, en particular equipajes, envíos postales, o lo similar.

91. Una disposición para la detección de compuestos que presenten doble resonancia cuadrupolar nuclear o resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, caracterizado porque comprende una carcasa externa que rodea un túnel por donde es introducido el compuesto a detectar y/o analizar, por medio de una cinta transportadora que en su desplazamiento atraviesa un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 90.

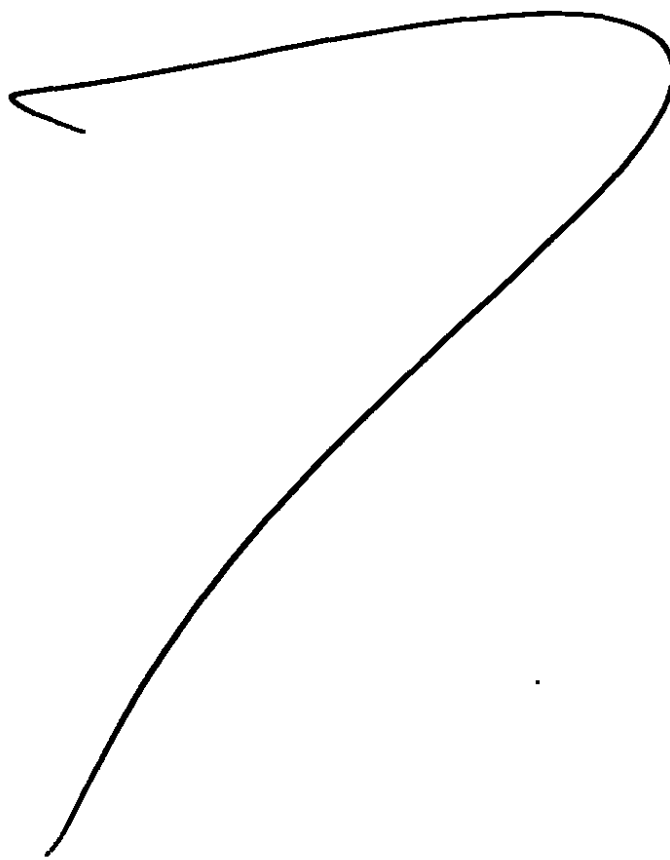
92. Una disposición según la reivindicación 91, caracterizada porque está conectada a un espectrómetro, el que a su vez está conectado a una computadora de control.

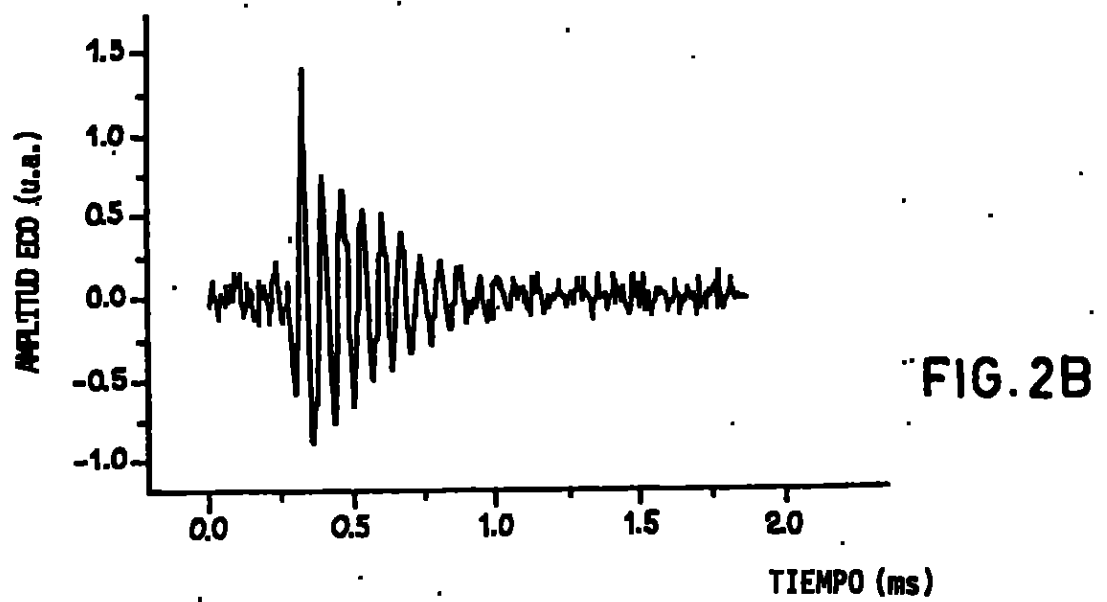
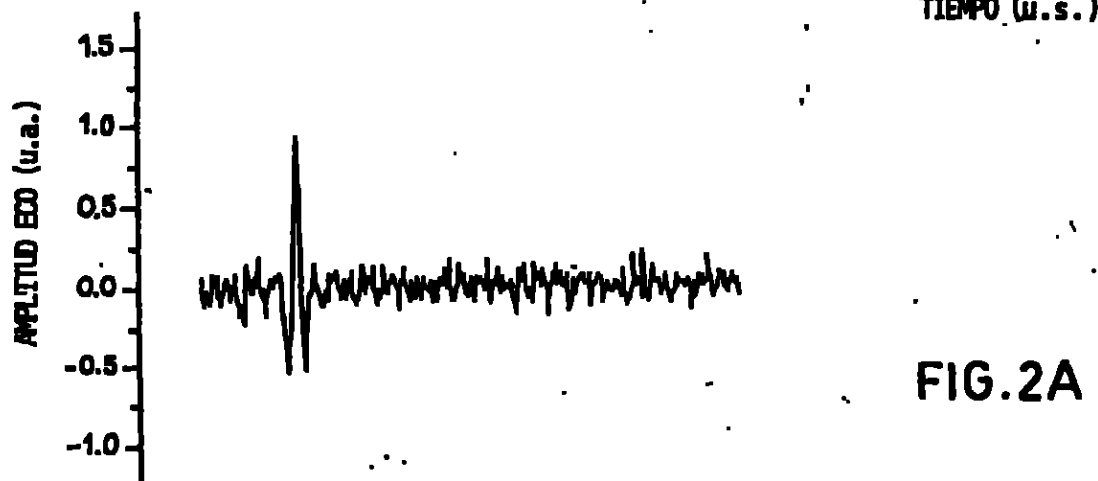
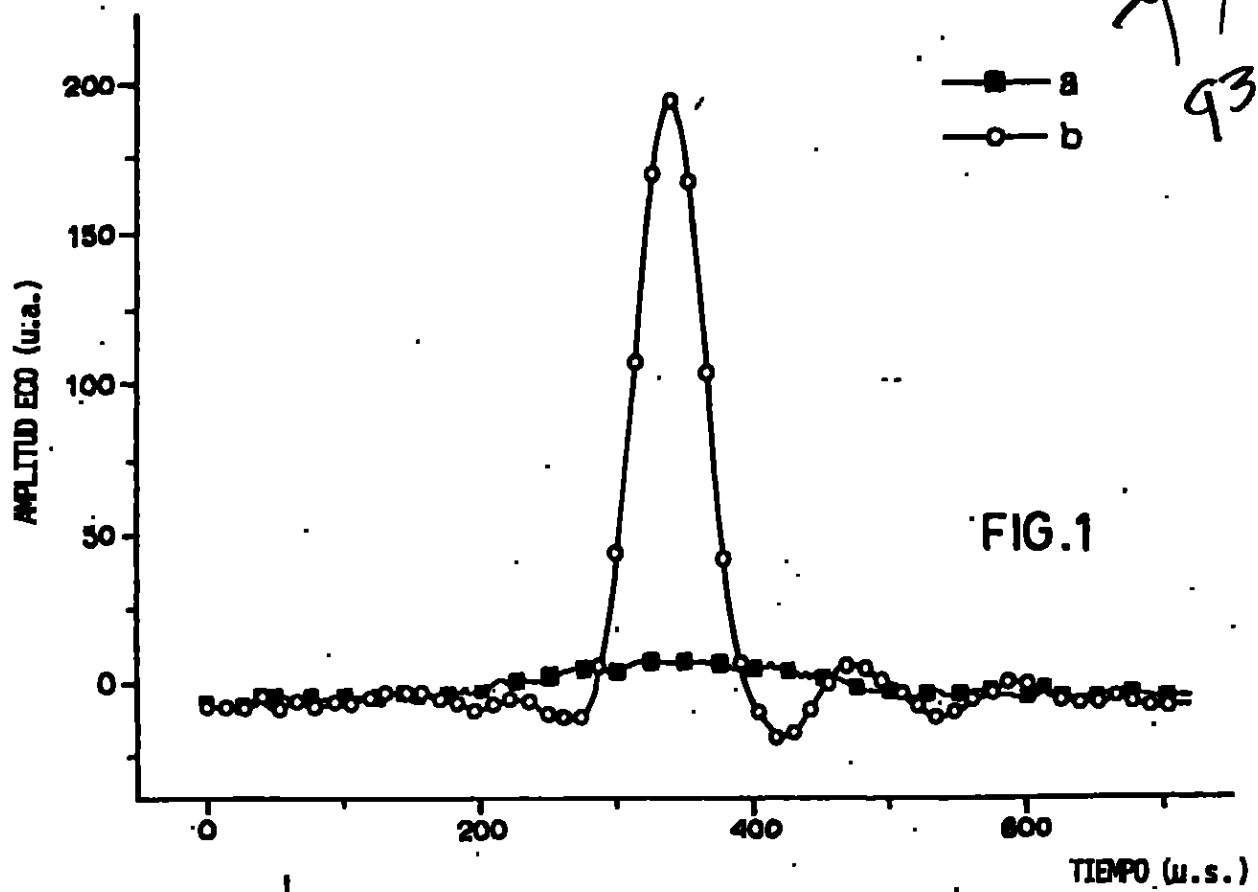
93. Una disposición según la reivindicación 92, caracterizada porque dicha computadora de control controla todo el proceso de detección de manera de hacerlo totalmente automático, al mismo tiempo que colecta la señal de

93
92

resonancia cuadrupolar nuclear ya digitalizada y comanda, por medio de controladores, distintos salidas de alarma e información.

94. Una disposición según la reivindicación 93, caracterizado porque dichas salidas de alarma e información comprenden una alarma silenciosa, una salida de audio, una salida visual a un monitor, una salida gráfica y/o un conjunto de luces.





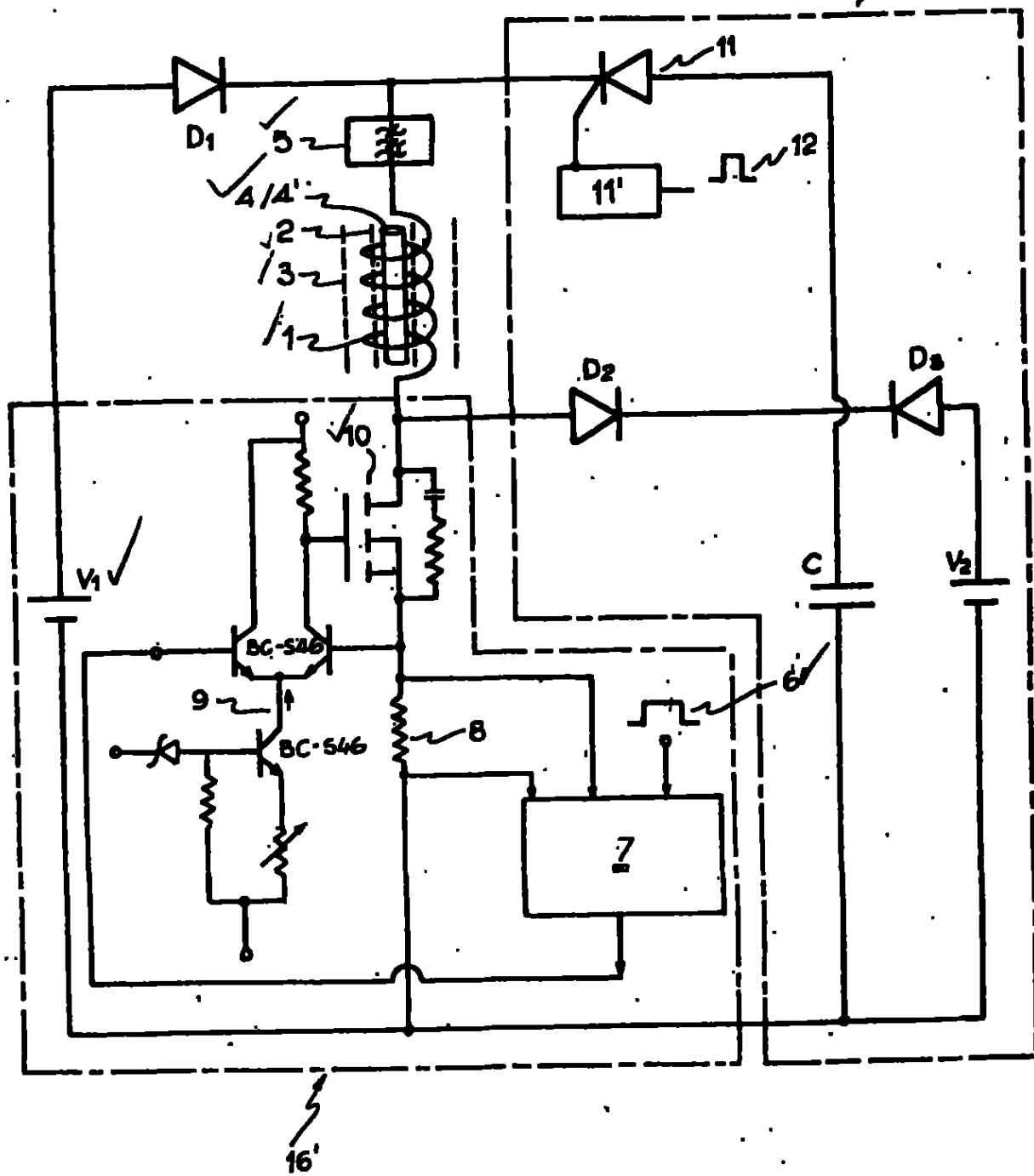


FIG. 3

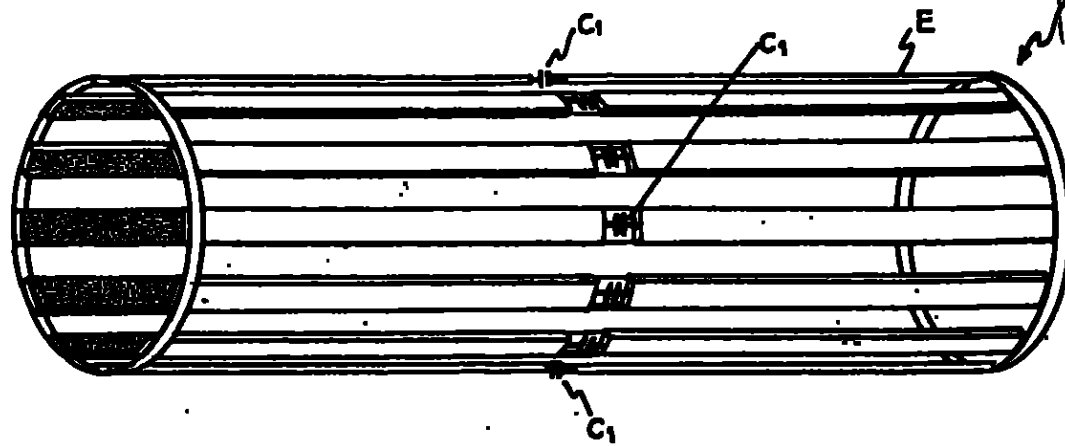


FIG. 4A

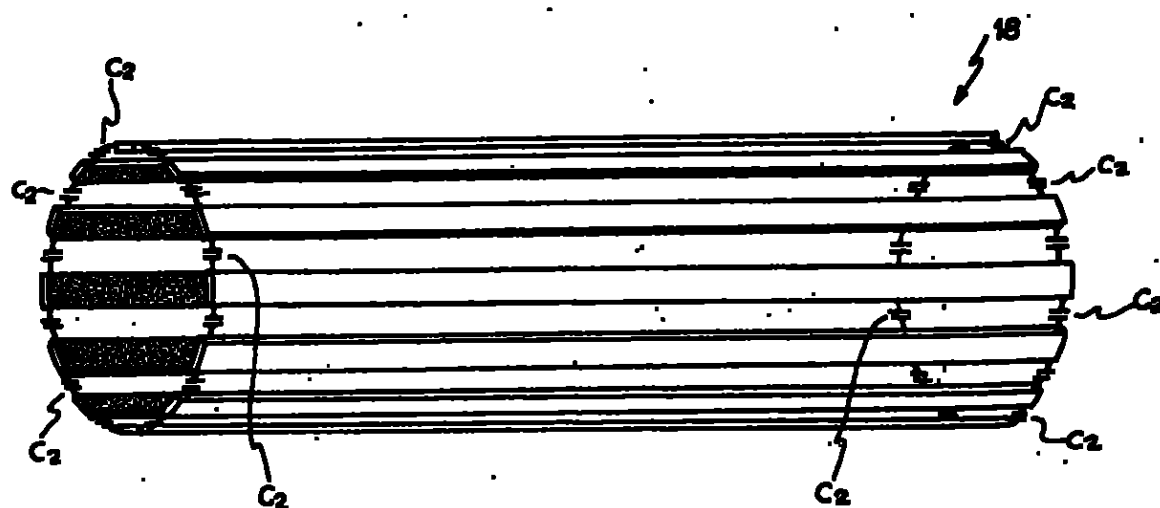


FIG. 4B

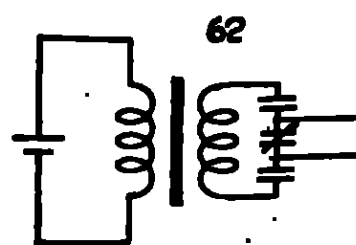
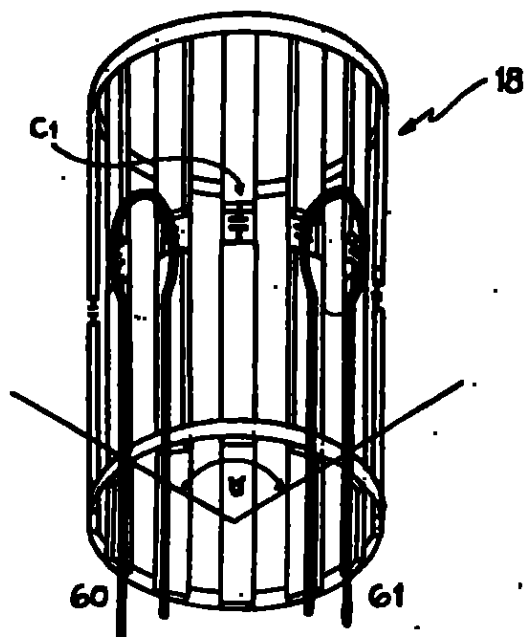


FIG. 4C

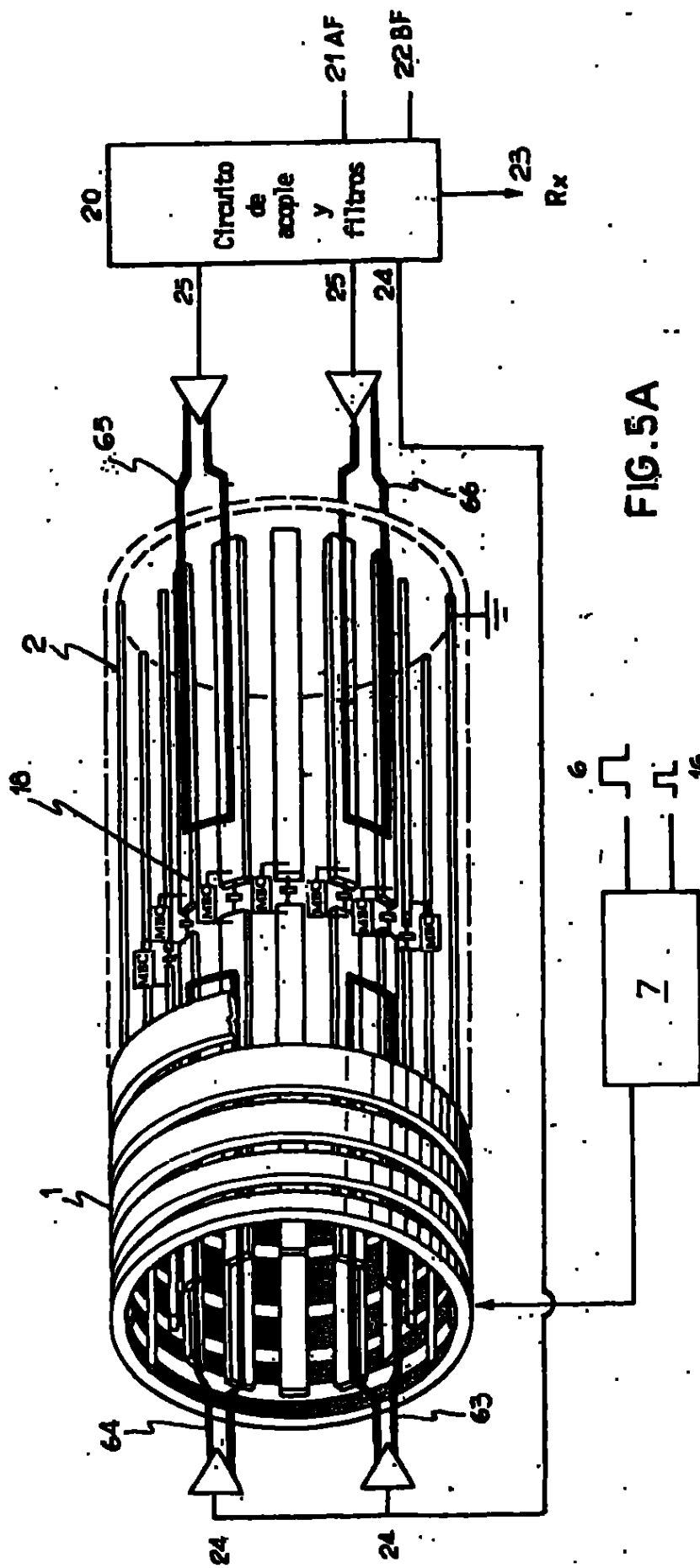
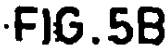


FIG. 5A

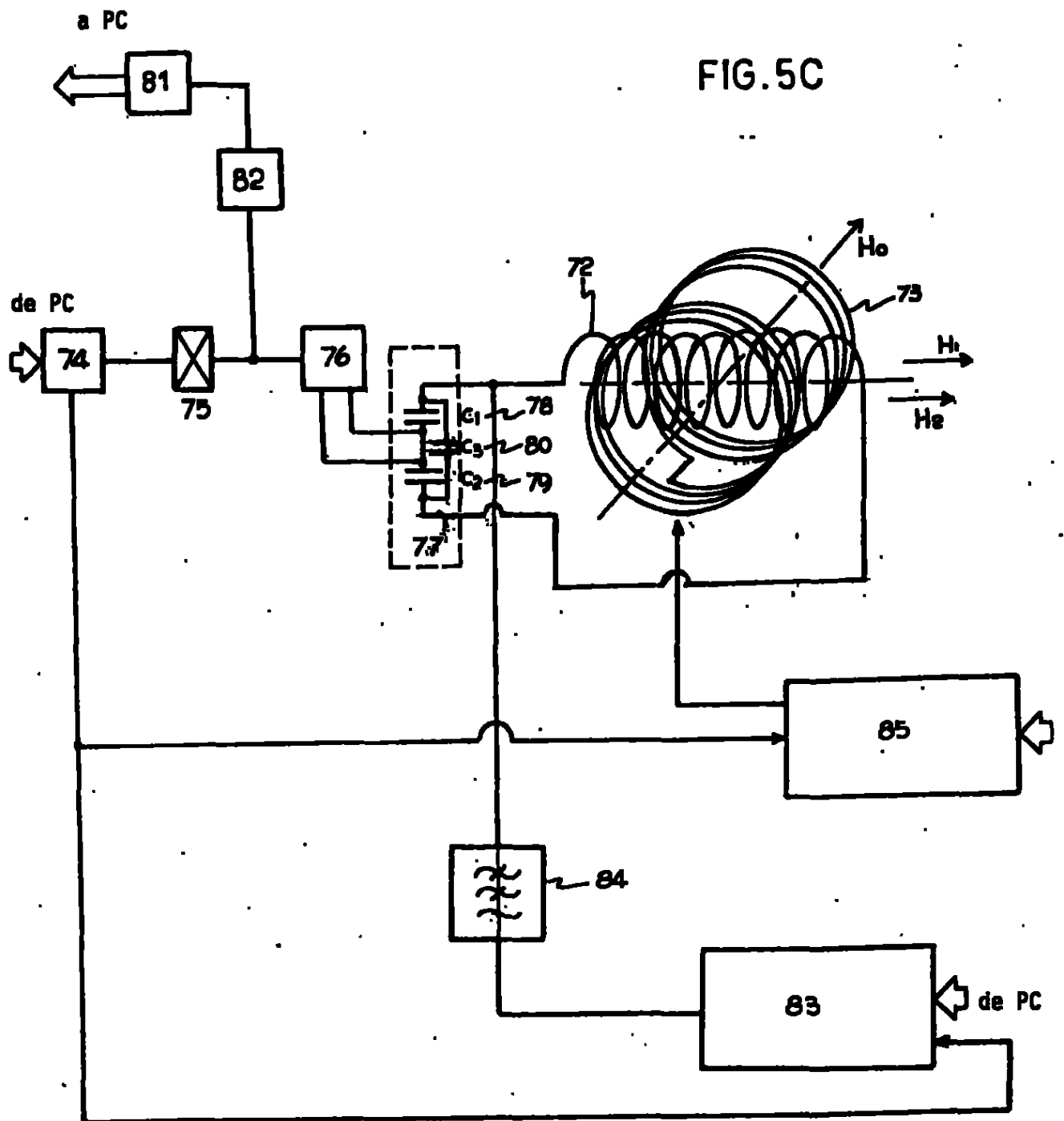
96

9x



49
98

FIG. 5C



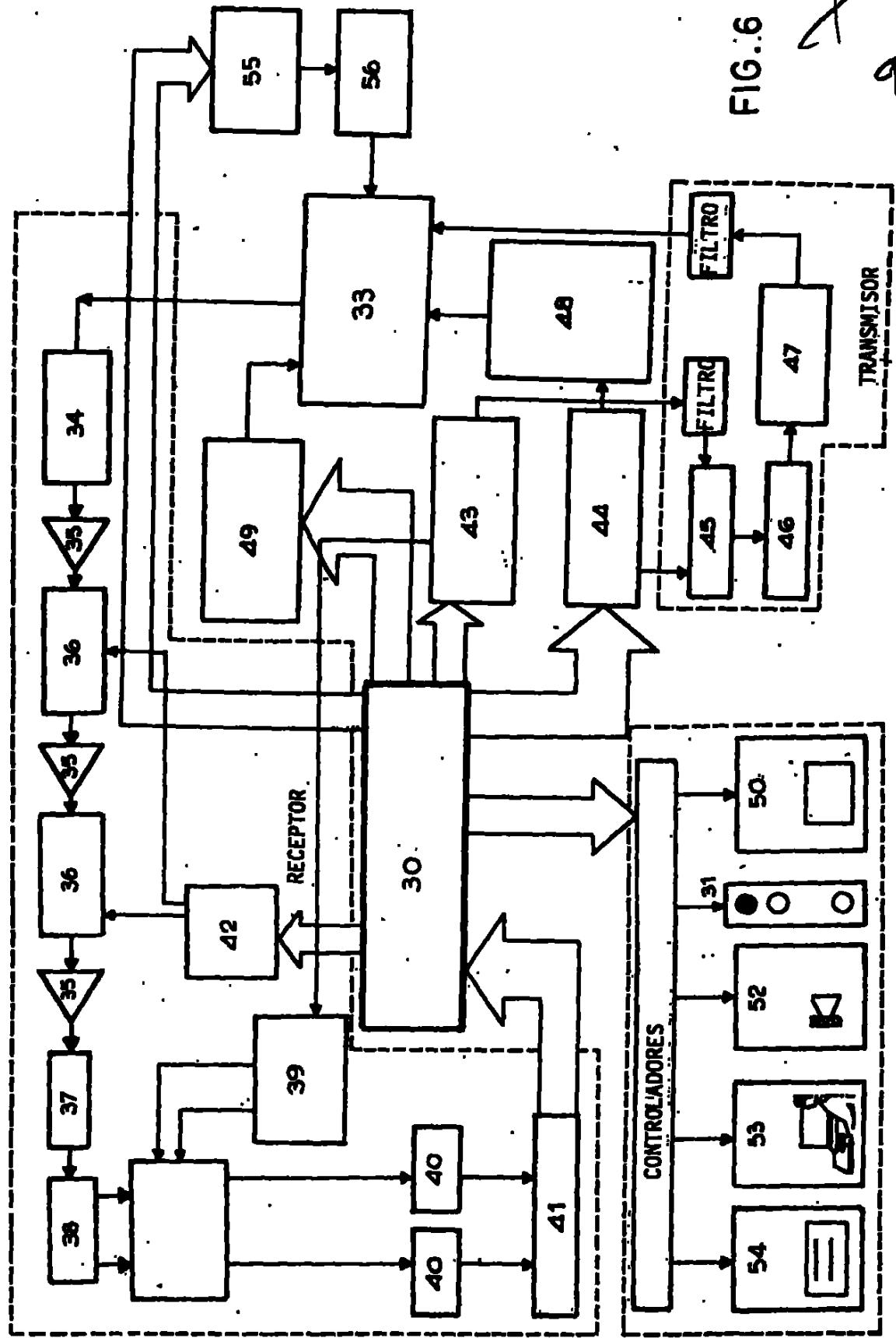


FIG. 6

100
99

106
100

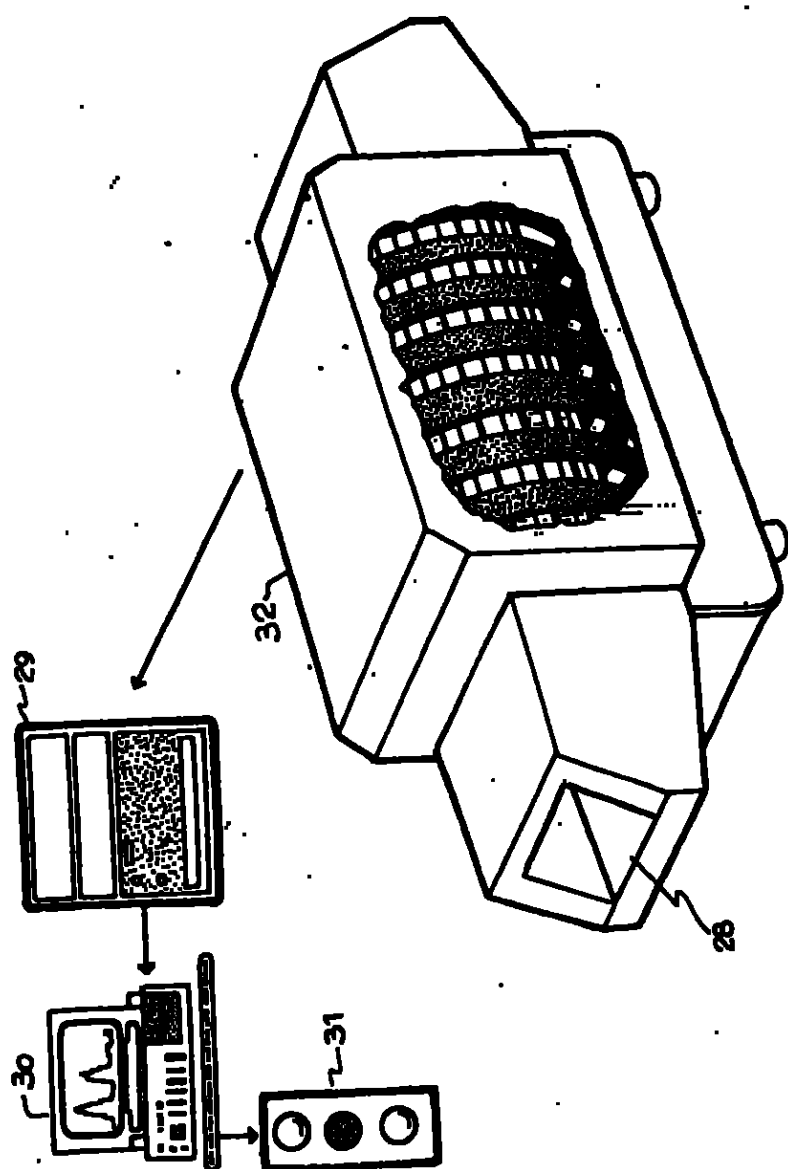


FIG. 7

COPIA OFICIAL
CONVENIO DE PARIS
- LISBOA 1958 -



REPUBLICA ARGENTINA



Ministerio de Economía
y Obras y Servicios Públicos
Instituto Nacional de la Propiedad Industrial

CERTIFICADO DE DEPOSITO

ACTA N° P 03 01 02080

El Comisario de la Administración Nacional de Patentes, certifica que con fecha 11 de JUNIO de 2003 se presentó a nombre de SPINLOCK S.R.L., con domicilio en la provincia de CORDOBA, REPUBLICA ARGENTINA (AR).

una solicitud de Patente de Invención relativa a: "UN METODO, ELEMENTOS SENSORES Y UNA DISPOSICION PARA LA DETECCION Y/O ANALISIS DE COMPUESTOS QUE PRESENTEN, SIMULTANEAMENTE, RESONANCIA CUADRUPOLOAR NUCLEAR Y RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR O DOBLE RESONANCIA CUADRUPOLOAR NUCLEAR".

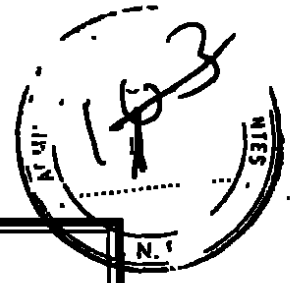
cuya descripción y dibujos adjuntos son copia fiel de la documentación depositada en el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial.

Se certifica que lo anexado a continuación en fojas NOVENTA Y CINCO es copia fiel de los registros de la Administración Nacional de Patentes de la República Argentina de los documentos de la solicitud de Patentes de Invención precedentemente identificada.

A PEDIDO DEL SOLICITANTE Y DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO EN LA CONVENCION DE PARIS (LISBOA 1958), APROBADO POR LEY 17.011, EXPIDO LA PRESENTE CONSTANCIA DE DEPOSITO EN BUENOS AIRES, REPUBLICA ARGENTINA, A LOS VEINTE DIAS DEL MES DE MAYO DE 2004.


Dr. EDUARDO R. ARIAS
SUBCOMISARIO
Administración Nacional de Patentes

162



**MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION**

SOBRE:

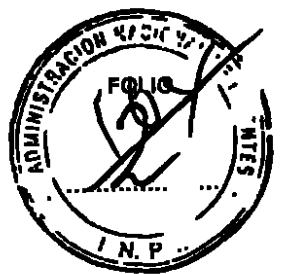
**"UN MÉTODO, ELEMENTOS SENSORES Y UNA DISPOSICIÓN
PARA LA DETECCIÓN Y/O ANÁLISIS DE COMPUESTOS QUE
PRESENTEN, SIMULTÁNEAMENTE, RESONANCIA CUADRUPOLO
NUCLEAR Y RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR O DOBLE
RESONANCIA CUADRUPOLO NUCLEAR"
SOLICITADO POR:**

SPINLOCK S.R.L.

**CON DOMICILIO EN:
(ARGENTINA)**

POR EL PLAZO DE VEINTE AÑOS

103

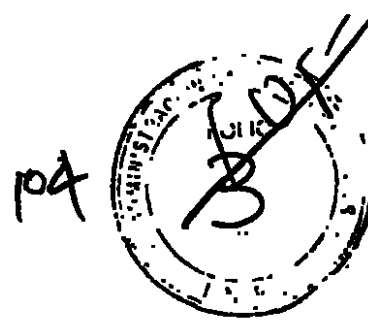


2

El presente invento está relacionado con un método, con elementos sensores, y con una disposición para la detección y/o análisis de compuestos que presenten simultáneamente resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, o doble resonancia cuadrupolar nuclear. Más específicamente, dicho método está relacionado con la detección y/o análisis de compuestos, particularmente explosivos, alcaloides, etc., localizados en diferentes tipos de contenedores, en particular equipajes, envíos postales, etc.

La resonancia cuadrupolar nuclear (RCN), es la respuesta de un determinado compuesto que contiene algún núcleo cuadrupolar, a un pulso de alta frecuencia aplicado "en resonancia". La aplicación específica es detectar explosivos y otras sustancias prohibidas ocultas en equipajes y bultos, los cuales poseen al presente dificultades para su localización. El aparato se presenta, preferentemente, en dos versiones: una para equipajes de mano, es decir en maletines, bolsos, carteras, etc., y la otra para equipajes de mayor tamaño, como por ejemplo, aquellos que son usualmente transportados en las bodegas de aviones.

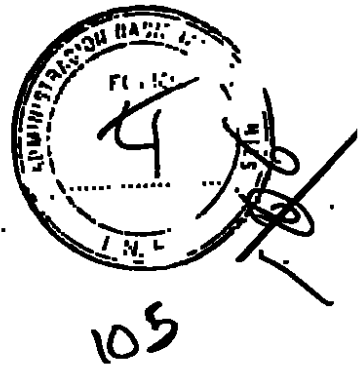
La técnica de resonancia cuadrupolar es absolutamente inocua para el medio ambiente, para el equipaje y para las personas, ya que involucra la irradiación del equipaje con ondas de radio de muy larga longitud de onda, o de baja frecuencia (del orden de algunos MHz), junto a la aplicación simultánea de pulsos de campo magnético de algunas decenas de Gauss, aún menores que aquellos que se aplican en la conocida técnica de imágenes por resonancia



magnética (MRI). La técnica es de aplicación directa, no requiriendo de preparación previa alguna de los objetos a inspeccionar. El método implica inspecciones de rutina muy rápidas. Típicamente, toma uno o dos segundos verificar la existencia de explosivos en un equipaje o en bultos transportados, sin necesidad de abrirlos, ni que posean contacto alguno con herramientas mecánicas y/o de palpación. No se utilizan radiaciones ionizantes, lo cual evita cualquier peligro sobre equipajes y personas. La detección es unívoca y cada aparato es totalmente computarizado, logrando así facilidad en su operación, sin requerir personal capacitado a tal efecto que deba tomar decisiones subjetivas.

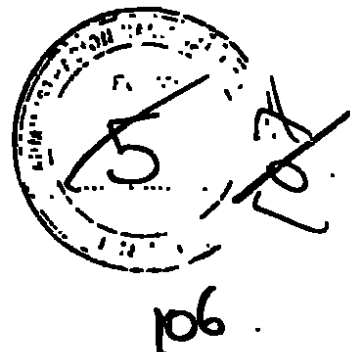
La resonancia cuadrupolar nuclear (RCN), es una técnica espectroscópica, utilizada frecuentemente para análisis químicos y físicos de materiales no metálicos. La respuesta generada por la resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) es característica de las propiedades magnéticas y eléctricas de los núcleos resonantes. El fenómeno de la resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) sólo puede ocurrir en algunos átomos (cuyos núcleos tengan momento cuadrupolar no nulo, es decir con espín $I > 1/2$), y suele ser fácilmente observable cuando los mismos forman parte de materiales cristalinos ó amorfos. De manera que, por ejemplo, todos los explosivos que contengan cloro y/o nitrógeno son potencialmente accesibles a la detección por medio de esta técnica.

Las señales de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) del nitrógeno



en RDX y otros explosivos (ver por ejemplo: V.S. Grechishkin, "NQR device for detecting plastic explosives Mines and Drugs", Applied Physics, Vol. A55, pp. 505-507 (1992)) ya han sido observadas con una sensibilidad suficiente como para formar la base de un detector posible de ser utilizado para investigar tanto bolsos de viaje como paquetes postales cerrados, portadores personales, etc. El fenómeno de resonancia en sustancias nitrogenadas se observa principalmente en el rango de las alta frecuencias, es decir que la detección de los explosivos se realiza por medio de ondas de radio, convenientemente acondicionadas con dispositivos electrónicos especiales. Cada compuesto químico que compone la sustancia explosiva puede poseer una o más frecuencias de resonancia que son generalmente únicas y lo distinguen de los demás compuestos presentes en la naturaleza.

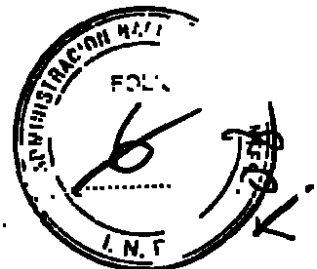
Las propiedades eléctricas y magnéticas de los núcleos atómicos son las que dan lugar al fenómeno de la resonancia cuadrupolar nuclear (RCN). Los núcleos que tienen distribuciones de carga eléctrica esféricamente no simétrica poseen momento cuadrupolar eléctrico. Otra propiedad nuclear es la de poseer momento magnético, el cual es también llamado espín nuclear. La resonancia cuadrupolar nuclear se origina en la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el (gradiente de) campo eléctrico originado por las cargas eléctricas vecinas al núcleo.



Para decirlo de una manera gráfica, aunque no rigurosa: cuando un núcleo cuádrupolar experimenta un gradiente de campo eléctrico proveniente del entorno atómico, ocurre como si diferentes partes del núcleo experimentaran un torque que los hacen precesar (rotar) alrededor de la dirección del eje de máxima variación (gradiente) del campo eléctrico en la posición del núcleo cuádrupolar. Este movimiento de precesión "arrastra" al momento magnético nuclear. Si se somete temporalmente a la muestra a un campo magnético oscilante, en sintonía con esta precesión, se puede lograr modificar la orientación del momento magnético nuclear respecto de la dirección del gradiente de campo eléctrico. Tal campo magnético oscilante se logra simplemente colocando la muestra u objeto a detectar cerca de una antena conectada a un generador de radio frecuencia durante un intervalo de tiempo conveniente (típicamente del orden de los microsegundos) que se denomina "pulso de radio frecuencia". Una vez finalizado el pulso, la magnetización de la muestra, que precesa con la frecuencia de resonancia cuádrupolar, produce una señal detectable llamada "señal de inducción por decaimiento libre" que se suele denominar con la sigla FID ("Free Induction Decay").

La frecuencia de precesión mencionada depende de dos parámetros:

- en primer lugar es proporcional al momento cuádrupolar P del núcleo, el cual está a su vez relacionado con la distribución de carga eléctrica

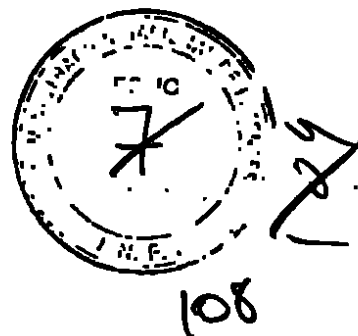


interna de dicho núcleo cuadrupolar. El parámetro P es cero para los casos en que la distribución de cargas del núcleo tiene simetría esférica, es positivo cuando la distribución de cargas es elongada a lo largo del eje principal, y negativo cuando es achatada respecto de dicho eje. Las propiedades de simetría del núcleo imponen que una condición necesaria para que el núcleo tenga P distinto de cero, que el número cuántico de espín (ó número cuántico magnético) tenga un valor mayor que un medio: $I > 1/2$; y

- en segundo lugar, la frecuencia es gobernada por la componente principal del gradiente de campo eléctrico, q .

Por ejemplo, para un grupo de núcleos de spin $I=3/2$, la frecuencia de resonancia en ausencia de un campo magnético externo viene dada por: $\nu = e^2qP/4h$, siendo h la constante de Planck y e la carga del electrón. Para el caso de núcleos con spin $I=1$, se observan hasta tres frecuencias de resonancias, a saber: $\nu_{\pm} = (3e^2qP/4h)(1 \pm \eta/3)$ y $\nu_0 = (e^2qP/2h) \eta$, donde η se denomina parámetro de asimetría del gradiente de campo eléctrico.

Con estas definiciones se pretende mostrar que el valor de la frecuencia de resonancia, el cual se puede medir con gran precisión en cualquier experimento de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) es una magnitud característica de la molécula que contiene al núcleo resonante, tal como "una huella digital". Existen en la naturaleza muchos núcleos cuadrupolares diferentes.



Aquellos comúnmente presentes en los explosivos, son el nitrógeno, el cloro, el sodio, el potasio, etc. Todos estos núcleos se detectan rutinariamente en los espectrómetros de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) para uso en investigación científica, y de manera similar también lo son para los explosivos. Es posible inspeccionar, por ejemplo, la presencia de diferentes explosivos, ajustando el detector a la(s) frecuencia(s) característica(s) de dicha molécula, la cual debe ser bien conocida de antemano.

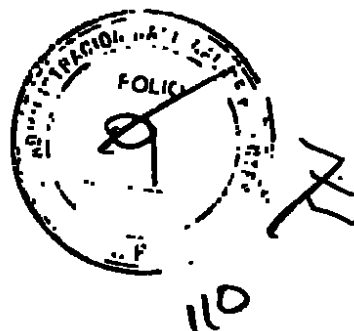
Son varios los dispositivos que se han inventado utilizando la resonancia cuadrupolar pura para detectar diferentes compuestos o sustancias prohibidas. El término "pura" se refiere aquí a la no inclusión de un campo magnético externo, conocido también como "campo magnético Zeeman".

En general los compuestos son sólidos cristalinos que poseen la característica de que el tiempo de decaimiento de la señal de inducción por decaimiento libre (FID) y la forma de la línea de resonancia nuclear de un grupo de núcleos de espines A están determinados principalmente por el acoplamiento de sus momentos magnéticos con los momentos magnéticos de otro grupo de núcleos de espines diferentes B. En estos casos el acoplamiento entre los mismos espines A puede despreciarse, y en consecuencia la pérdida de coherencia en la fase de precesión de los espines A se debe a fluctuaciones de los campos magnéticos locales generados por los núcleos B, los cuales ocupan posiciones



cercanas en la red cristalina o en la propia molécula. En un trabajo anterior Herzog y Hahn (B. Herzog y E.L. Hahn, Phys. Rev. 103, 148 (1956)), demostraron que aplicando un campo magnético débil H_0 (del orden de algunos Gauss), e irradiando continuamente con un campo magnético oscilante H_2 a los protones en la condición de resonancia, dicho acoplamiento puede ser destruido. Dado que el tiempo de decaimiento de la coherencia transversal de los núcleos cuadrupolares se debe casi exclusivamente a las fluctuaciones de los campos locales producidos por los protones, la doble irradiación de los protones promedia estos campos a cero, conduciendo a un notable incremento del tiempo de decaimiento de la magnetización del grupo de núcleos de espines A.

La explicación física es que el ancho de línea de los espines A sufre un marcado angostamiento si la velocidad de reorientación externamente forzada de los espines B es lo suficientemente grande como para que el valor medio del campo local producido en el grupo de núcleos de espines A se reduzca a valores pequeños. Este promedio es similar al efecto conocido como "motional narrowing" en líquidos, al "line narrowing" obtenido al rotar mecánicamente muestras líquidas en un campo magnético externo no uniforme, y también al "spinning" o rotación mecánica de sólidos, para angostar la línea de Resonancia magnética nuclear (RMN) ensanchada por los campos magnéticos locales. Para que la rotación mecánica sea efectiva, la velocidad de rotación debe exceder el



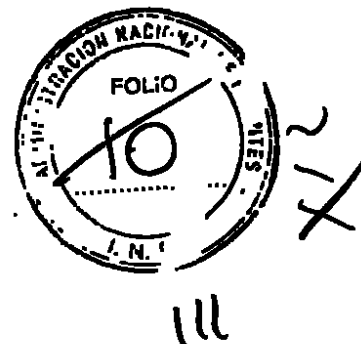
ensanchamiento en frecuencias de Larmor producido por las inhomogeneidades de campo. Similarmente, el angostamiento de línea debido a la doble resonancia en sólidos, requiere que la velocidad de reorientación de los espines B exceda el ensanchamiento mínimo en frecuencias de Larmor de los espines A, que existe en ausencia de doble resonancia. En el experimento de doble resonancia, el tiempo de decaimiento de la envolvente de los ecos de espín de los espines A, denominado T_2 , crece o decrece dependiendo de una combinación de efectos:

1) acoplamientos internos entre los espines A (acoplamiento homonuclear); y

2) acoplamiento entre los espines A y B (acoplamiento heteronuclear).

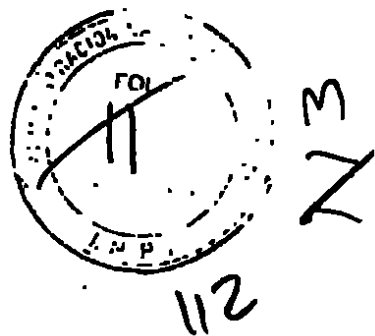
Para un campo magnético oscilante H_2 de intensidad adecuada, y que cumple con la condición de resonancia para los espines B en el campo magnético débil H_0 , el tiempo de decaimiento de la envolvente de los ecos T_2 se alarga hasta el límite máximo teórico impuesto por el tiempo de decaimiento longitudinal T_1 , o en su defecto por el tiempo de decaimiento T_2 de los espines A, según cual sea menor.

El presente invento contribuye a resolver el problema de la detección de por ejemplo, explosivos plásticos, los cuales no pueden ser detectados con facilidad a partir de las técnicas convencionales de inspección,



como es el caso de las basadas en aparatos de rayos X; ó bien respecto de aquellas que utilizan medios más sofisticados a partir de trazas del material explosivo que pudieran haber quedado "contaminando" la superficie externa del equipaje. En referencia a la primera técnica, el invento corre con una ventaja adicional por ser totalmente automático, es decir independiente de la habilidad del operador para interpretar imágenes de relativamente bajo contraste. Respecto de la segunda metodología, la principal ventaja del presente invento es su rapidez y seguridad para inspeccionar el equipaje.

El invento preferentemente se relaciona con la detección de compuestos que pudieran estar localizados tanto fuera del volumen del detector, como es para el caso del dispositivo detector del tipo "superficial", como dentro del volumen del mismo, es decir, para el caso de los que llamamos "detectores volumétricos". En ninguna de las dos situaciones expresadas es necesario invadir el volumen interno del equipaje u objeto que se inspecciona. Es por ello que, para ambos tipos de detectores -volumétricos y superficiales-, denominamos al método propuesto como de "detección remota". Aunque esta definición no es completamente exhaustiva, el método de detección remota se refiere a la situación en la cual el objeto o compuesto a detectar se encuentra alojado fuera del plano físico que ocupa el dispositivo de excitación/detección del detector, a menudo a una distancia que puede ser comparable con las dimensiones del



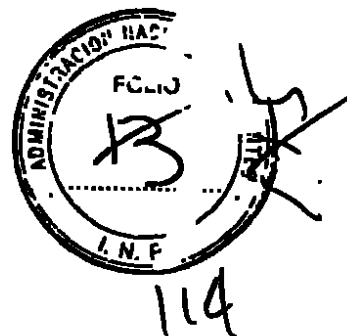
detector. Para el caso de los detectores superficiales, el método de detección puede ser denominado de "un lado", es decir, que detecta al compuesto u objeto buscado desde un lado del equipaje que lo contiene. Aunque la utilización de este dispositivo implica necesariamente una disminución en la sensibilidad, y por lo tanto en el volumen mínimo de compuesto posible de detectar, dicho dispositivo permite localizar más fácilmente la posición del compuesto dentro del volumen del equipaje que la contiene. Para el caso de los detectores volumétricos, tal como se acaba de expresar, los mismos poseen un menor umbral mínimo de detección para el compuesto a detectar. Sin embargo, ambos diseños son complementarios, siendo posible utilizar un detector volumétrico en la primera etapa, o detección de rutina, y luego localizar la posición exacta del explosivo por medio de un detector superficial. De aquí en más nos referiremos a los detectores volumétricos, siendo posible extender su utilización meramente cambiando el diseño del dispositivo de detección por otro superficial.

La doble resonancia, que de aquí en mas la llamaremos DOR (del inglés: DOuble Resonance) se aplica en la siguiente manera: mientras la resonancia cuadrupolar de los espines A se observa directamente mediante, por ejemplo, ecos de espín, los espines B son simultáneamente irradiados con onda continua o pulsos, a su frecuencia de resonancia magnética, la cual es necesariamente diferente de la de los espines A, y esta determinada por γH_0 ,

12
113

siendo γ el factor de acoplamiento giromagnético de los núcleos. Las fluctuaciones de campo local se promedian debido a una forzada reorientación de los espines B, afectando el tiempo de decaimiento de la coherencia transversal de los espines A. En esta situación la señal de los espines A es un indicador de la resonancia de B. Si el acoplamiento entre espines A y B es suficientemente fuerte, la DOR se detecta fácilmente. Este tipo de resonancia fue propuesta en la literatura para ser utilizada con el objeto de estudiar este tipo de acoplamiento (B. Herzog y E.L. Hahn, Phys. Rev. 103, 148 (1956)). El método de la doble resonancia permite también encontrar frecuencias de resonancia del grupo de núcleos de espines B, las cuales pueden resultar extremadamente bajas; y además también es posible medir sus formas de línea.

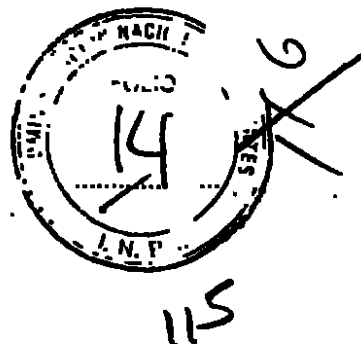
La amplitud del eco de espín de los núcleos A (resonancia cuadrupolar nuclear del ^{14}N o ^{35}Cl o ^{37}Cl), aumenta exponencialmente a medida que disminuye el tiempo entre pulsos τ de $\pi/2$ y de π ; siendo la relación señal-ruido, y por lo tanto la sensibilidad del detector, el parámetro a mejorar. El tiempo τ se puede disminuir en una cantidad limitada, ya que en la práctica una vez finalizado el pulso de radio frecuencia aparece un tiempo muerto (llamado justamente tiempo muerto del espectrómetro) que enmascara a la señal del eco. Al aumentar el tiempo de decaimiento espín-espín T_2 de los espines A, a causa de la resonancia de los espines B, lo que se logra es que para el menor τ posible (o



permitido por la electrónica del espectrómetro) aumente considerablemente el eco de espín, justamente del grupo de núcleos de espines A.

El método de DOR ha sido aprovechado para codificar la densidad espacial de núcleos transformándose así en un método de imágenes de sólidos, denominada DRI, tal como lo describen J. Perlo y otros (J. Perlo, F. Casanova, H. Robert y D.J. Pusiol, "Solid state proton imaging detected by quadrupole resonance", J. Magn. Reson., 150, 1 (2001). En ese trabajo se detallan el método para obtener las condiciones óptimas entre el valor de un campo magnético estático débil H_0 y un campo magnético de baja frecuencia H_1 , y la aplicación a un compuesto en particular.

Es conocido que un campo magnético débil H_0 aplicado a compuestos policristalinos durante el período de detección de la señal cuadrupolar, ensancha fuertemente a la línea de resonancia, y al mismo tiempo se pierde la información contenida en el espectro. Este fenómeno se discute en detalle en el trabajo de E. Rommel, P. Nickel, R. Kimmich, and D. Pusiol, "NQR Imaging", J. Magn. Reson. 91, 630 (1990) y en las referencias citadas por sus autores. Es decir, que en la práctica estamos ante un doble efecto: por una parte la inclusión de la doble resonancia induce una fuerte disminución en el decaimiento de la magnetización transversal, mejorando notablemente la relación señal-ruido de la señal; y por la otra, en aquellos casos en que los espines B deban



ser desacoplados del núcleo cuádrupolar para poder ser observados por Resonancia magnética nuclear (RMN) (como lo es en el caso de protones), la línea se ensancha produciendo una pérdida en la misma relación señal-ruido.

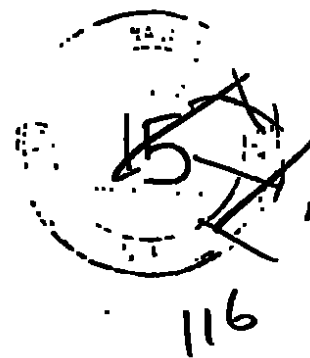
Es de hacer notar que, tal como se refieren Herzog y Hahn en su trabajo original, la resonancia de los espines B no se limita únicamente a la resonancia magnética nuclear de los protones, sino que puede ser extendida a la resonancia magnética nuclear (RMN) de flúor, fósforo, etc.; o a la resonancia cuádrupolar de grupos de núcleos que poseen constante de acoplamiento cuádrupolar pequeña. En este último caso tendríamos que la DOR ocurriría entre grupos de núcleos cuádrupolares, siendo innecesaria la aplicación del campo magnético estático débil H_0 . Sobre este tema se volverá más adelante.

En este invento proponemos aplicar en forma de pulsos el campo magnético H_0 . La idea básica y principal es la de lograr dos efectos de manera simultánea:

- 1) una mejor relación señal-ruido por aplicación de DOR, y
- 2) permitir la digitalización de la señal cuádrupolar de los espines

A en la condición de resonancia cuádrupolar nuclear pura o, lo que es lo mismo, sin la aplicación de ningún campo magnético externo.

Es decir, que encendemos el campo magnético H_0 (el cual juntamente con el campo de baja frecuencia H_2 generan la resonancia magnética



sobre los espines B), en coincidencia con el primer pulso de alta frecuencia de $\pi/2$ del campo H_1 , siendo este último aplicado en la condición de resonancia cuadrupolar sobre los espines A en una secuencia, preferentemente, de espín-eco (es decir que logramos alcanzar la condición de DOR), y lo apagamos justamente cuando el eco de la señal de resonancia cuadrupolar de los mismos espines A detectada llega a su máxima intensidad, momento en el cual comienza la digitalización y suma de las señales detectadas. Durante este procedimiento el campo de baja frecuencia H_2 debe permanecer encendido. A esta secuencia de eventos la llamaremos de aquí en más PUDOR, sigla que la construimos del idioma Inglés: PULsed DOuble Resonance. Una vez finalizada la digitalización y suma de dichas señales detectadas, se repite la secuencia de encendido/apagado de H_2 hasta obtener una relación señal-ruido adecuada para la detección y/o análisis del compuesto. Una vez obtenida dicha adecuada relación señal-ruido, se emitirá una señal de alarma en caso de detección positiva, o se procederá con la detección y/o análisis del siguiente compuesto en el caso de detección negativa.

De no lograrse una relación señal-ruido adecuada antes de la relajación efectiva de la señal cuadrupolar de los espines A; se deberá proceder a una secuencia adicional de detección y/o análisis que consiste en almacenar las señales obtenidas; esperar hasta que dicho grupo de espines A relaje hasta alcanzar su equilibrio térmico con la red; iniciar una nueva secuencia de

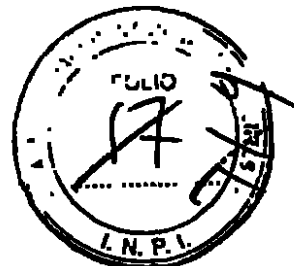


encendido/apagado de H_0 , y promediar las nuevas señales obtenidas con las previamente almacenadas. Esta secuencia adicional se deberá llevar a cabo tantas veces como sea necesario, hasta lograr una relación señal-ruido adecuada para la detección y/o análisis del compuesto.

Una vez lograda dicha relación señal-ruido, se emitirá dicha señal de alarma en el caso de detección positiva o se procederá con la detección y/o análisis del siguiente compuesto u objeto en el caso de detección negativa.

Deseamos destacar que la definición de alta y baja frecuencia de excitación asociadas a los campos magnéticos H_1 y H_2 cuya aplicación se define sobre el grupo de núcleos de espines A (resonancia cuadrupolar nuclear) y el grupo de núcleos de espines B (resonancia magnética nuclear) respectivamente, significa que el campo H_1 oscila en una frecuencia mayor a la del campo H_2 . Generalmente, el campo H_1 está en el orden de los Mhz, mientras que el campo H_2 está en el orden de unas decenas o cientos de Khz. Sin embargo más adelante se explicará la situación particular de algunos compuestos cuya característica de resonancia cuadrupolar requiere que el campo H_1 oscile en una frecuencia del orden de unos pocos Mhz. Además, la asignación de grupos de núcleos de espines A y B se lleva a cabo de manera que dicho grupo de núcleos de espines A es aquél que posee la mejor señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura.

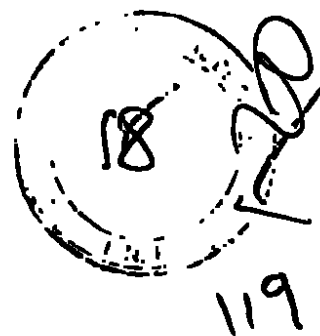
Este procedimiento no se limita únicamente a combinar PUDOR



con la secuencia de espín-eco, sino que se extiende a todas las secuencias de pulsos conocidas, ya sean éstas compuestas por pulsos simples como por pulsos compuestos. Para ser más precisos, agruparemos a dichas secuencias de pulsos como "estacionarias" y como "no estacionarias". Dentro del grupo de las "estacionarias" se encuentran, por ejemplo:

i) la secuencia de precesión libre de estado estacionario o SSFP ("Steady State Free Precession"), la cual consiste en irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de $\pi/2$ sobre los espines A y digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos. En este caso el pulso de campo H_0 comienza en coincidencia con cada pulso de $\pi/2$ del campo H_1 y finaliza a un tiempo convenientemente elegido entre los pulsos sucesivos de $\pi/2$; y

ii) la secuencia denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia ó SORC ("Strong Off Resonant Comb") (ver por ejemplo V.S. Grechishkin, *Appl. Phys.* A58, 63-65 (1994), o G.V. Mozjukhine, "The frequency offset effects of NQR of spin $I=1$ for remote detection", *Z. Naturforschung*, vol. 57a, pp. 297-303 (2002)), que es una variante de la SSFP, en la cual la señal cuadrupolar se excita y se detecta en la condición de fuera de resonancia. Esta secuencia aplica pulsos compuestos de diferentes amplitudes y fases, cuyas amplitudes α y β , están equiespaciadas en el tiempo. Nuevamente



aquí la señal de detección se construye sumando digitalmente varios cientos o miles de señales de Resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) que suceden a cada pulso compuesto de la secuencia SORC, combinando simultáneamente la doble irradiación y los pulsos del campo magnético H_0 en el semiperíodo que abarca los pulsos de excitación del campo magnético de alta frecuencia H_1 , y parte del período de evolución libre entre los pulsos de alta frecuencia, al mismo tiempo que permanece prendida la irradiación con un campo magnético de baja frecuencia H_2 .

En el grupo de secuencias "no estacionarias" se encuentran aquellas que mantienen a la señal del eco de Resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo (denominado " T_2 efectivo"), mayor al decaimiento T_2 de la secuencia de pulsos de Carr y Purcell. Estas son las de espín-eco por enganche del espín, o más conocida por su nombre en inglés "Spin Lock Spin Echo" o SLSE, y la de Carr, Purcell, Meiboom y Gill o CPMG. Una descripción práctica de las mismas puede ser consultada en el libro cuyo autor es R. Kimmich, "NMR-Tomography, Diffusometry Relaxometry", Springer (1997). La técnica de SLSE consiste en aplicar al compuesto a detectar un primer pulso de alta frecuencia de amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de 90° y con una fase de 0° para el generador de señal sintetizado. Luego de que transcurre un tiempo τ , se aplica un segundo pulso de alta

frecuencia, ahora del doble de duración ó que reoriente a la muestra en 180° y con fase a 90° respecto de la del primer pulso. Exactamente a un mismo período τ , desde que finalizó el segundo pulso de alta frecuencia aparece el eco de espín. Más tarde se aplica otro pulso de 180° y con fase 90° apareciendo el segundo eco de amplitud algo menor que el primero, más tarde se aplica un tercer pulso de alta frecuencia, y aparece el tercer eco -siempre de amplitud ligeramente menor que su precedente-, y así sucesivamente hasta coleccionar n ecos (típicamente cientos o miles de ellos). Lo que denominamos "señal de detección" es la colección de las amplitudes de todos los ecos digitalizados y sumados entre sí. En muchos casos prácticos es posible reemplazar tanto al primero como al segundo pulso de alta frecuencia por medio de los denominados "pulsos compuestos" (ver Agreev, et al, "Composite pulses in nuclear quadrupole resonance", Molecular Physics, vol. 83, pp. 193-220 (1994)), con el propósito de aumentar considerablemente la eficiencia de la detección.

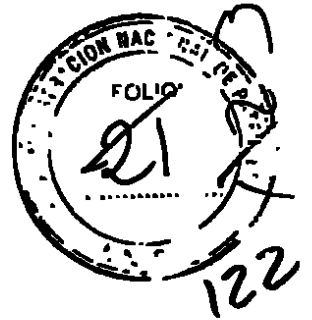
En el caso particular de la presente invención, se divulga una variante de la tres secuencias antedichas para pulsos estacionarios y no estacionarios, de aplicación tanto a la condición de doble resonancia DOR o doble resonancia pulsada PUDOR, que se obtiene a partir de la aplicación de un procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia, al cual denominamos TONROF ("Transmission ON resonance-Reception Off

resonance") a dichas secuencias estacionarias y no estacionarias arriba expuestas, que describiremos más adelante.

La idea básica de estas secuencias de pulsos es obtener el máximo número posible de señales para promediar, sin tener que esperar el lapso necesario para que el grupo de núcleos de espines A se relaje hasta alcanzar nuevamente el equilibrio térmico con la red, antes de repetir el experimento. El período necesario para alcanzar dicho equilibrio térmico es típicamente de al menos 5 veces el tiempo de relajación longitudinal T_1 de los espines A. En todos los casos es posible reemplazar los pulsos de π y de $\pi/2$ por trenes de pulsos múltiples, los cuales sirven para mejorar la sensibilidad y las condiciones en las cuales se alcanza la resonancia. Al respecto, se menciona como referencia a G.V. Mozjoukhine. Z. Naturforschung, 57 a, 297-303 (2002).

Es entonces objeto de la presente invención un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A capaces de resonar cuadrupolarmente; y un grupo de núcleos de espines B, capaces de resonar magnéticamente, en donde dicho método comprende:

a) aplicar un primer campo magnético H_1 sobre dicho grupo de núcleos de espines A, oscilando dicho campo H_1 en la frecuencia de resonancia



cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético H_0 el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante H_1 ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético H_2 que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dicho grupo de núcleos de espines B en dicho campo magnético H_0 ;

b) apagar dicho segundo campo magnético H_0 cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A es máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

c) digitalizar y sumar las señales detectadas mientras H_0 está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para H_1 ;

d) encender nuevamente el campo magnético H_0 , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e) repetir las etapas b) a d) hasta obtener la relación señal-ruido adecuada para detectar dicho compuesto; y

f) emitir una señal de alarma en el caso de detección positiva o proceder con la detección y/o análisis del siguiente compuesto en el caso de señal

22
123

negativa.

Aún otro objeto es un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan doble resonancia cuádrupolar.

Aún otro objeto son elementos sensores para la detección y/o análisis de compuestos que presenten resonancia cuádrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, o que presenten doble resonancia cuádrupolar nuclear.

Aún otro objeto es una disposición que utiliza los elementos y los circuitos sensores para la detección y/o análisis de compuestos que presenten resonancia cuádrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, o que presenten doble resonancia cuádrupolar nuclear.

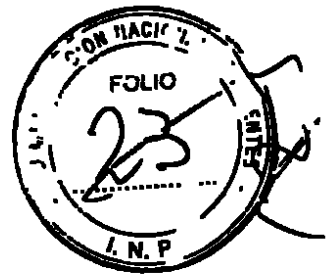
La invención será mejor comprendida a partir de las figuras, que a continuación se detallan:

La Figura 1 muestra:

a) una señal del eco por resonancia cuádrupolar pura del ^{35}Cl en el paradiclorobenceno o $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ y;

b) una señal del eco del $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ en doble resonancia, es decir Resonancia cuádrupolar nuclear (RCN) del ^{35}Cl y resonancia magnética de los protones (^1H).

La Figura 2A ilustra el eco de espín de la parte b de la Figura 1, adquirido en presencia de un campo magnético constante en el tiempo de 20 G.



La Figura 2B ilustra el eco de la Figura 2A, pero cortando el campo magnético constante en el tiempo de 20 G, en el punto de detección máxima, aumentando así el tiempo de decaimiento y disminuyendo el volumen mínimo de compuesto a detectar y/o analizar.

La Figura 3 ilustra un circuito generador del campo magnético pulsado H_0 conectado a una bobina solenoidal.

Las Figuras 4A y 4B muestran distintas bobinas del tipo jaula de pájaros del arte previo.

La Figura 4C muestra un circuito de acoplamiento aplicado a la bobina de la Figura 4A.

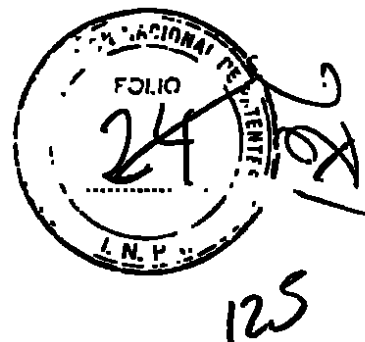
La Figura 5A muestra un primer ejemplo de realización de un elemento sensor de la presente invención.

La Figura 5B ilustra un segundo ejemplo de realización de un elemento sensor de la presente invención.

La Figura 5C ilustra un tercer ejemplo de realización de un elemento sensor de la presente invención.

La Figura 6 ilustra un diagrama en bloques del aparato de transmisión/detección que incluye a un elemento sensor de la invención.

La Figura 7 ilustra una disposición que incluye a un elemento sensor.



La parte a) de la Figura 1 ilustra la señal del eco por resonancia cuadrupolar de un compuesto como el paradiclorobenceno o $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, en la secuencia $\pi/2\text{-}\pi$ para una separación entre pulsos $\tau=0.8$ ms., para una situación de resonancia cuadrupolar nuclear pura del ^{35}Cl .

La parte b) de la Figura 1 ilustra una señal de eco en condición de doble resonancia; es decir resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) del ^{35}Cl por acción de un campo magnético de alta frecuencia H_1 , y resonancia magnética nuclear de los protones ^1H . La condición de resonancia magnética nuclear de los protones se logra con un campo estático débil (llamado campo Zeeman) $H_0=21$ Gauss y un campo oscilante $H_2=8$ Gauss con una frecuencia de oscilación de 90 KHz (J. Perlo, Trabajo Final de la Licenciatura en Física, Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba (2000)).

En la Figura 2A se muestra con más detalle la señal de espín-eco de la señal cuadrupolar de la parte b) de la Figura 1, es decir a partir de la secuencia DOR, con ya una fuerte ganancia respecto de la señal que se obtendría por resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura.

La Figura 2B ilustra la misma señal de espín-eco de la Figura 2A pero apagando el campo magnético H_0 exactamente al tiempo en el que dicha señal detectada es máxima, es decir aplicando la secuencia PUDOR. En comparación con la Figura 2A se observa que ahora el eco crece en un tiempo

relativamente corto (el mismo tiempo que tarda en crecer en la Figura 2A), y que al apagar el campo magnético H_0 justo cuando el eco es máximo, el eco decrece muy lentamente con el tiempo ya que en este caso la magnetización evoluciona libremente en la condición de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura. La transformada de Fourier de la segunda mitad del eco posee un contenido espectral más puro que en el caso de DOR. Es decir que con el apagado del campo H_0 al momento de máximo eco, se logra disminuir el efecto de ensanchamiento de la línea de resonancia durante el período de la detección. En consecuencia se disminuye notablemente el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar, y al mismo tiempo se aumenta la sensibilidad del detector.

La evolución oscilante de la amplitud del eco que es observada en la Figura 2B se debe a que se incluyó en la detección el procedimiento de excitación resonante y de detección fuera de la resonancia (TONROF). Este procedimiento consiste en irradiar al grupo de núcleos de espines A con un campo H_1 ajustado a su frecuencia de resonancia. Para ello se programa, previamente, la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance"). Posteriormente, al comienzo de la etapa de detección, se cambia la frecuencia de dicho sintetizador SDD por medio de un pulso de comando proveniente de un



programador de pulsos. A continuación la señal es digitalizada por medio de un conversor analógico/digital, a una frecuencia fijada externamente, por ejemplo del orden de 10 a 100 kHz fuera de la condición de resonancia ("off resonance"), según sea más conveniente.

Por medio de la técnica TONROF se obtienen dos efectos simultáneos:

a) como la relación señal-ruido aumenta con la frecuencia de la señal digitalizada, y como el umbral de detectabilidad de menor cantidad de compuesto es proporcional a la menor amplitud de señal que puede separarse del ruido, un aumento en la relación señal-ruido implica directamente una disminución en el volumen de compuesto a detectar y/o analizar; y

b) al aumentarse el contenido en frecuencia de la señal digitalizada, el ruido de línea base y/o de interferencia en la señal cuadrupolar producida por el apagado del campo magnético débil H_0 , se pueden filtrar fácilmente, por ejemplo por medio de un filtro digital.

Esta técnica, conforme a lo manifestado anteriormente, se aplica en la presente invención tanto para la doble resonancia, DOR, como para la doble resonancia pulsada, PUDOR, en combinación con los grupos de secuencias estacionarias y no estacionarias, descritos previamente.

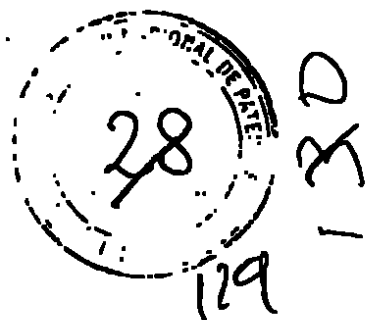
El tiempo de corte de H_0 , va desde los 10 μ s a los 100 μ s, siendo

preferentemente de $10\ \mu\text{s}$, es controlado por un circuito de MOSFET's como se observa en la Figura 3, que describiremos más adelante. Para reducir dicho tiempo de corte de H_0 , también se puede utilizar un circuito con llaves electrónicas GTO tal como el que se describe en C.R. Rodriguez, "Estudio de la dinámica lenta y la estructura en cristales líquidos liotrópicos miscelares mediante la RMN", Tesis Doctoral, Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba (2000).

La bobina que genere el campo magnético débil H_0 puede poseer cualquiera de las geometrías generalmente utilizadas: de Maxwell, solenoidal, elipsoidal, lateral ("saddle"), superficial, etc. Se diseña de manera que posea dos características:

1) que el campo magnético H_0 sea uniforme en el volumen que ocupa el compuesto a detectar y/o analizar; y

2) que la inductancia sea la menor posible, de manera de disminuir el tiempo de encendido y apagado del campo H_0 a valores también adecuados. En el caso de la resonancia magnética nuclear (RMN) del grupo de núcleos de espines B, la uniformidad requerida en el campo magnético, $\Delta H_0/H_0$, se calcula a partir del ancho de banda $\Delta\omega$ de la resonancia de los espines B y el ancho de la banda de excitación $\Delta\omega_2$ definida por $H_2(t)$. El ancho de banda de la resonancia de los espines B, $\Delta\omega$, es una característica del compuesto a detectar, y a los fines



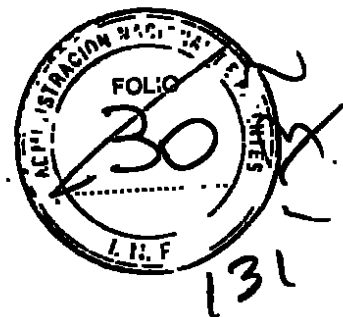
prácticos y obviando efectos de dinámica molecular, puede expresarse en términos del campo magnético como $\Delta\omega = \gamma\Delta H$, donde ΔH se refiere principalmente a los campos locales sentidos por los protones en la molécula del compuesto que se busca detectar, siendo γ el factor de acoplamiento giromagnético. Para lograr la máxima eficiencia de la doble resonancia, se necesita excitar en resonancia a todos los protones presentes en el volumen que ocupa el compuesto que se quiere detectar, por lo tanto es razonable requerir que la máxima variación del campo ΔH_0 sea menor o del orden de la dispersión en los campos locales ΔH , y que el ancho de banda $\Delta\omega_2 = \gamma\Delta H_2$ cumpla con la condición de excitación máxima, es decir $\Delta\omega_2 > \Delta\omega_0 \Delta\omega$.

Otro requerimiento sobre el campo magnético débil H_0 es su estabilidad temporal. Ésta debe controlarse de tal manera que el ancho de banda de dicho campo $\Delta\omega_0 = \gamma\Delta H_0(t)$ no salga del rango impuesto por $\Delta\omega_2$ durante todo el período de aplicación del campo.

Para cumplir con este propósito se pueden utilizar bobinas en configuración de Helmholtz, construidas por dos conjuntos de N espiras separadas a una distancia igual a su radio, aunque en general, dependiendo del ancho de banda de la resonancia magnética nuclear (RMN) de los protones del compuesto a detectar, el diámetro de cada conjunto será de varias veces el diámetro del volumen que ocupa el compuesto a detectar y/o analizar.

Con el objeto de disminuir el volumen de la bobina que genere H_0 , se ha desarrollado una bobina solenoidal con el ancho y el paso de las espiras variables a lo largo del eje de simetría de la misma, el cual se encuentra a lo largo del túnel de inspección. La relación entre ancho y el paso de la hélice se ha calculado siguiendo el método propuesto por E. Rommel, K. Mischker, G. Osswald, K. H. Schweikert and F. Noack, J. Magn. Reson. 70, 219 (1986). Por ejemplo, una bobina solenoidal de 70 cm de longitud, para un túnel de inspección de equipajes de 60 cm de diámetro libre, se construye sobre al menos una forma cilíndrica sobre la que es depositada una cinta helicoidal de cobre, manteniéndose la separación entre espiras reducida a una distancia menor a 0,5 mm. Otras configuraciones que mejoren el tiempo de corte del campo magnético, y/o la homogeneidad espacial en el volumen útil para la inspección, serán también posibles y estarán al alcance del técnico del oficio de nivel medio.

Esta bobina debe también blindarse respecto de las demás que componen el sensor. El blindaje se realiza de manera que el desacople electromagnético entre las bobinas atenúe suficientemente al campo eléctrico, pero no al campo magnético en el volumen que ocupa el compuesto a detectar y/o analizar. El blindaje posee la geometría adecuada para evitar la generación de corrientes parásitas cuyo efecto disminuye el factor de calidad Q de la(s) bobina(s) de alta y baja frecuencia que generan los campos magnéticos oscilantes



H_1 y H_2 respectivamente. Para lograr este efecto se realizan cortes de geometría adecuada en la película metálica del blindaje, como por ejemplo en forma de barras, círculos, etc.; o bien la bobina generadora de H_0 puede construirse en geometría "auto-blindada", la cual puede ser, entre otras geometrías, bi-planar (ver D. Tomasi, E.C. Caparelli, H. Panepucci and B. Foerster, "Fast optimization of a Biplanar Gradient Coil Set", Journal of Magnetic Resonance, 140, 325 (1999), E.C. Caparelli, D. Tomasi and H. Panepucci, "Shielded biplanar Gradient Coil Design", Journal of Magnetic Resonance Imaging, 9, 725 (1999)).

Como ejemplo preferido de realización, no limitativo, de la presente invención, se ilustra en la Figura 3, una primer bobina del tipo solenoidal 1, con el ancho y el paso de las espiras variables a lo largo del eje de simetría de la misma, rodeada interiormente por un blindaje interno 2 que se construye a partir de al menos una plancha, preferentemente cilíndrica de material epoxy con depósito de una película de cobre, sobre la que se han construido bastones de película de cobre co-lineales con el eje de dicha bobina solenoidal 1, unidos eléctricamente a tierra por uno de sus extremos. Como se verá más adelante, para el caso particular de compuestos que presentan únicamente doble resonancia cuadrupolar nuclear, la bobina solenoidal 1 y el blindaje interno 2 no serán necesarios.

Un blindaje externo 3, de construcción similar al interno 2, sirve

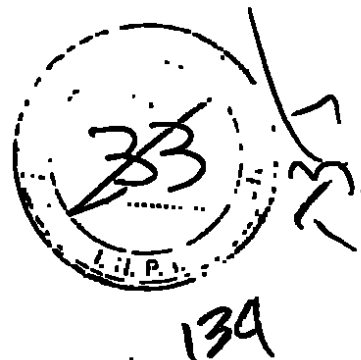


para aislar al conjunto sensor de la polución electromagnética externa. Entre el blindaje interno 2 y el volumen libre del túnel que es atravesado por el equipaje, están dispuestas una segunda bobina 4, la cual genera un campo magnético oscilante en el rango de alta frecuencia H_1 , y una tercera bobina 4', la cual genera un campo magnético oscilante en el rango de baja frecuencia H_2 . Esta definición de alta y baja frecuencia aplicada a DOR y a PUDOR es sólo para significar, por ejemplo, que la primera se encuentra en el rango de los Megahertz (resonancia cuadrupolar nuclear), y la segunda en el rango de las decenas o cientos de Kilohertz (resonancia magnética nuclear en presencia de un campo magnético débil H_0). Puede darse el caso que ambas señales se encuentren en el rango de los Mhz). Un filtro pasa-bajos 5, conectado a uno de los extremos de dicha primer bobina solenoidal 1, evita la introducción de interferencias entre las bobinas de alta 4 y de baja frecuencia 4'. La potencia eléctrica se entrega por medio de una primera fuente de alimentación V_1 , la cual está convenientemente protegida de contracorrientes, preferentemente por un diodo D_1 . El otro de los extremos de dicha bobina solenoidal 1, está conectado a un circuito regulado 16' que es un regulador proporcional que controla a la corriente que circula en una cadena de MOSFET's 10 (por ejemplo BUZ48), cuya actuación en el tiempo está comandada por un primer pulso de comando del campo 6, proveniente de un circuito programador de pulsos 44 (ver Figura 7). La intensidad de corriente es



controlada por un dispositivo de control de H_0 7. Este dispositivo de control de H_0 7, sensa la corriente en una resistencia 8 conectada en paralelo a dicha cadena de MOSFET's 10 y, mediante un integrador-derivador proporcional (PID), comanda a un controlador ("driver") compuesto por transistores 9 (por ejemplo BC-546), para entregar la corriente adecuada de comando a dicha cadena de MOSFET's 10.

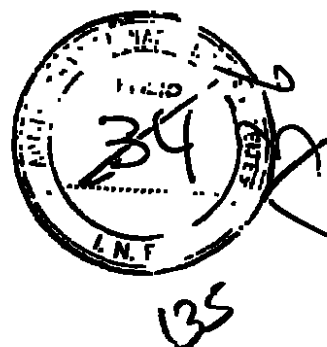
Un circuito de encendido 16 conformado por un par de diodos D_2 y D_3 , un capacitor C, una segunda fuente de alimentación V_2 y el Tiristor GTO 11, provee la energía extra al momento de conectar la corriente en la bobina solenoidal 1, con el propósito de disminuir el tiempo de conexión. La energía provista por la fuente de alimentación V_2 se almacena en el capacitor C. Los diodos D_2 y D_3 cumplen funciones de protección hacia las contracorrientes que se generan al prender y apagar la corriente que genera el campo magnético débil H_0 . Un segundo pulso de comando 12, que de ahora en más denominaremos "pulso corto" 12, proveniente del circuito programador de pulsos 44 (ver Figura 7), comanda a dicho Tiristor GTO 11 por medio de otro controlador 11'. El pulso corto 12 ocurre inmediatamente antes de que comience el pulso de comando del campo 6, conectando al capacitor C con el circuito de la bobina solenoidal 1 que genera el campo magnético H_0 , y así entregar a la bobina solenoidal 1, toda la energía acumulada en dicho capacitor C. La tensión en V_2



es regulada hasta obtener la intensidad de H_0 deseada. Es conveniente destacar que el circuito regulado 16', puede ser reemplazado por una llave compuesta por un tiristor y su respectivo controlador; los cuales actúan simplemente como una llave de prendido/apagado, tal como se detalla en la Tesis Doctoral de C.R. Rodriguez referida mas arriba. Este circuito es más simple y fácil de implementar, aunque requiere de un excelente control sobre la fuente de alimentación V_1 para lograr la estabilidad en el campo H_0 necesaria para los experimentos. Dependerá de los parámetros característicos de cada aplicación en particular la implementación de uno u otro circuito.

Las Figuras 4A y 4B ilustran dos modelos de bobinas jaula de pájaros 18 del arte previo. La bobina 18 ilustrada en la Figura 4A tiene sus espiras metálicas E conectadas en serie por medio de capacitores C_1 , siendo esta configuración denominada pasa-bajos ("low-pass"), y genera campos magnéticos oscilantes circularmente polarizados en el rango de la baja frecuencia. Cuando el campo magnético variable en el tiempo posee polarización circular puede también visualizarse como un campo magnético rotante con módulo, o intensidad constante.

Asimismo, la bobina 18 de la Figura 4B tiene sus espiras metálicas E conectadas en paralelo por medio de capacitores C_2 , y, comparativamente con la Figura 4A, genera campos magnéticos en el rango de la alta frecuencia. A esta

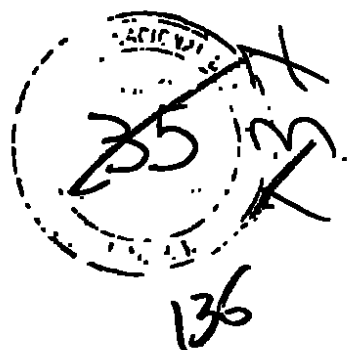


configuración se la denomina pasa-altos ("high-pass").

En ambos casos, los acoples con los circuitos de excitación y de detección se realizan inductivamente, tal como se detalla en el estado del arte previo y como se ilustra en la Figura 4C, donde se ilustra la bobina jaula de pájaros 18 de la Figura 4A acoplada por inducción mutua a dos bobinas de inducción 60-61 que responden a una misma frecuencia de excitación, ubicadas en cuadratura, y cuyo circuito de acople 62 con el transmisor-receptor se encuentra ilustrado a su derecha.

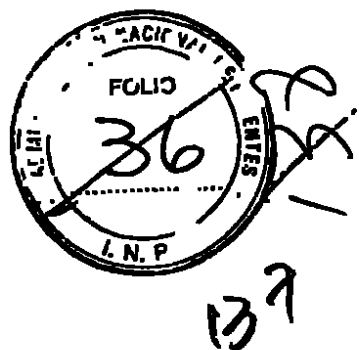
Los elementos sensores que a continuación se describirán comprenden un número de bobinas capaces de generar dichos tres campos H_0 , H_1 , y H_2 . Más específicamente y a los efectos de reducir el volumen de dicho elemento sensor, un primer ejemplo de realización de dicho elemento sensor comprenderá una bobina para generar dicho campo H_0 , y otra bobina denominada jaula de pájaros, para generar simultáneamente, dichos campos H_1 y H_2 . Un segundo ejemplo de realización de dicho elemento sensor comprenderá bobinas de Helmholtz para generar dicho campo H_0 y una bobina solenoidal para generar, simultáneamente, dichos campos H_1 y H_2 .

Por otro lado la ubicación en el espacio de las distintas bobinas verifica lo que se denomina "factor de llenado", es decir que la bobina responsable de la generación del campo de alta frecuencia H_1 que afecta al grupo



de núcleos de espines A, debe estar lo más cerca posible del volumen del compuesto a detectar y/o analizar. Este es un tema ya conocido en el arte, razón por la cual no profundizaremos su discusión. Por esta razón, en el primer ejemplo de realización del elemento sensor, dicha bobina jaula de pájaros está rodeada por dicha bobina solenoidal; y en el segundo ejemplo de realización dicha bobina solenoidal está rodeada por las bobinas de Helmholtz.

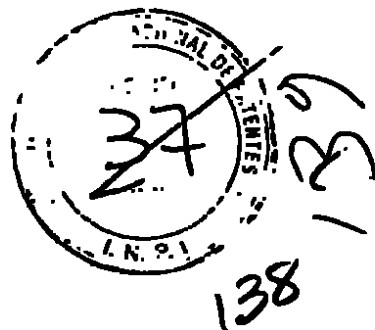
La Figura 5A ilustra un elemento sensor que comprende una bobina solenoidal 1 que rodea a una bobina jaula de pájaros 18. La estructura de y los circuitos asociados a, dicha bobina solenoidal 1 son, preferiblemente, aquellos mencionados al describir la Figura 3. La bobina jaula de pájaros 18, por otra parte, se comporta simultáneamente, como filtro pasa-bajos para las bajas frecuencias, y como filtro pasa-altos para las altas frecuencias. Dicha bobina jaula de pájaros 18 está constituida por una serie de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_1 , y en paralelo por medio capacitores C_2 . En paralelo con los capacitores C_1 , se conectan circuitos acopladores multi-banda, AMB, constituidos por circuitos L_3C_3 sintonizados con dichos capacitores C_1 . Si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en el orden de la baja frecuencia, los capacitores C_2 poseen una capacitancia tal que a esa frecuencia presentan un cortocircuito, y dicha bobina 18 se comporta como la de la Figura 4A. Por el contrario si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está



en el orden de la alta frecuencia, los capacitores C_1 con la ayuda de C_3 y L_3 se ponen en cortocircuito, y dicha bobina 18 se comporta como en la Figura 4B. Dichas dos corrientes de alta y baja frecuencia, circulan simultáneamente por dicha bobina 18. El técnico del oficio de nivel medio podrá determinar los valores de C_1 , C_2 , C_3 y L_3 conforme a las características de resonancia requeridas, que estarán determinadas por el tipo de compuesto que se desea detectar y/o analizar. Bobinas de alta frecuencia 63-64 y de baja frecuencia 65-66 ubicadas en cuadratura, están acopladas por inducción mutua a dicha bobina jaula de pájaros 18.

Dichas bobinas de inducción 63-66 sintonizan dicha bobina jaula de pájaros 18 con las respectivas frecuencias de resonancia de los espines A y B, y adaptan su impedancia respecto a un circuito de acople y filtros 20. A dicho circuito de acople y filtros 20 llegan las señales de excitación de alta frecuencia 21 y la de baja frecuencia 22, provenientes de los generadores respectivos. A su vez, las salidas de dicho circuito de acople y filtros 20, dirigen por un lado, la señal proveniente del receptor Rx 23, y por otro lado las señales de excitación de alta y baja frecuencia 24-25, desfasadas en 90° , a las bobinas de alta 63-64 y baja 65-66 frecuencia respectivamente.

Al mencionar que las señales de excitación están desfasadas en 90° se quiere significar que por cada par de bobinas de inducción de alta o baja

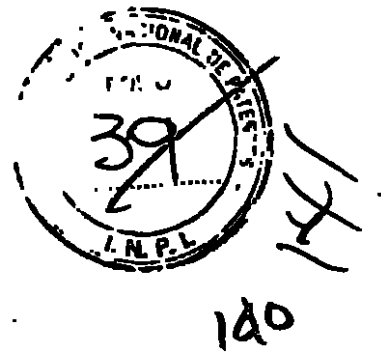


frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra. También, el hecho de que las bobinas estén en cuadratura, significa que para cada par de bobinas de alta y baja frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra como lo indica la Figura 4C.

En aquellos casos en los que la frecuencia de excitación de los espines A se encuentre en el rango de unos pocos Megahertz, tal como ocurre con la resonancia cuadrupolar del nitrógeno ^{14}N , el cálculo de los capacitores en la configuración pasa-altos arroja valores de difícil obtención comercial, razón por la cual es necesario adoptar la configuración pasa-bajos en la bobina jaula de pájaros, como se ilustra en la Figura 4A. La bobina jaula de pájaros descrita a continuación cumple con esta condición.

En la Figura 5B se ilustra una bobina jaula de pájaros 18, que también será rodeada por una bobina solenoidal 1 (no ilustrada) como en el caso de la Figura 5A, adaptada para tener en cuenta la condición de baja frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, previamente expuesto. En tal sentido, los capacitores C_3 que conectan en serie a las distintas espiras E, se calculan para que dicha bobina sintonice mediante H_1 , en la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, que estará en el orden de unos pocos MHz. En paralelo con cada capacitor C_3 se conectan circuitos acopladores

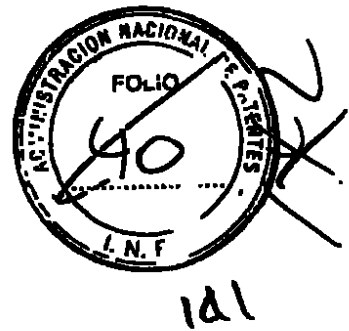
multi-banda AMB, que para el presente caso comprenden un elemento por choque de alta frecuencia L_{ch} , el cual se comporta como una alta impedancia para la frecuencia de resonancia de los espines A, y como un cortocircuito para la frecuencia de resonancia de los espines B. Por otro lado, los capacitores C_4 se calculan a la inversa, es decir de modo tal que se comporten como un cortocircuito a la frecuencia de resonancia de los espines A, y con una alta impedancia a la menor frecuencia de resonancia de los espines B. De este modo para señales inducidas a la frecuencia de resonancia de los espines A, la bobina jaula de pájaros 18 se comporta en la configuración pasa-bajos (Figura 4A). Para excitar al grupo de núcleos de espines B se genera un campo magnético H_2 de manera asimilable al principio del campo rotante de un motor eléctrico. Un micro-controlador 69 (o en su defecto un procesador digital de señales, u otro dispositivo similar) genera pulsos secuenciales de corriente que son transmitidos a cada una de las espiras E por medio de un conjunto de controladores 70, llaves MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', estando los controladores 70 conectados a la salida de dicho micro-controlador 69, los filtros pasa-bajos 71' conectados a cada una de las espiras E de un extremo de dicha bobina 18, y las llaves MOSFET's conectadas entre dichos controladores 70 y dichos filtros pasa-bajos 71'. Es decir que introducimos un circuito anti-resonante que actúa como multiplexor el cual permite a la bobina jaula de pájaros 18 operar a una



frecuencia para H_2 del orden de decenas o centenas de KHz. Más específicamente, el conjunto formado por dicho micro-controlador 69, controladores 70, cadena de MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', se comporta como un circuito de acople y filtros de baja frecuencia similar al circuito de acople y filtros 20 de la Figura 5 A, pero en este caso el mismo es de acople directo y no inductivo sobre dicha bobina jaula de pájaros 18.

Se prevé además otro circuito de acople y filtros de alta frecuencia 67 para la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, el cual está conectado a un transmisor Tx y a un receptor Rx y a un par de bobinas 65-66, ubicadas en cuadratura, y acopladas por inducción mutua a dicha bobina jaula de pájaros 18. Dichas bobinas 65-66 son excitadas por señales de excitación de alta frecuencia desfasadas en 90° .

La bobina jaula de pájaros 18 posee la ventaja de generar campos circularmente polarizados, lo cual permite, en compuestos policristalinos, coleccionar las señales provenientes de cristales orientados en todas las direcciones respecto del eje de la bobina 18, originando así una mejor relación señal-ruido; y consecuentemente un aumento en la sensibilidad del detector. Por el contrario, el factor de calidad Q disminuye notablemente respecto de aquél que se puede obtener en bobinas de construcción solenoidal. Este efecto genera, en comparación con las bobinas solenoidales, un empeoramiento en la relación



señal-ruido (Y.K. Lee, H. Robert, D.K. Lathrop, "Circular Polarization Excitation and Detection in NQR", *Journal of Magnetic Resonance*, 148, 355 (2001)). Por otro lado un valor alto de Q produce un "tiempo muerto" del espectrómetro sensiblemente superior, el cual si no es adecuadamente controlado por un circuito del tipo "Q-damper" puede generar una relación señal-ruido de menor calidad que la producida por una bobina jaula de pájaros con Q menor. Es decir que dependiendo de la tecnología electrónica disponible y de las características de las muestras a detectar, puede ser más conveniente reemplazar la bobina jaula de pájaros 18, por una bobina solenoidal 72 como la descripta a continuación.

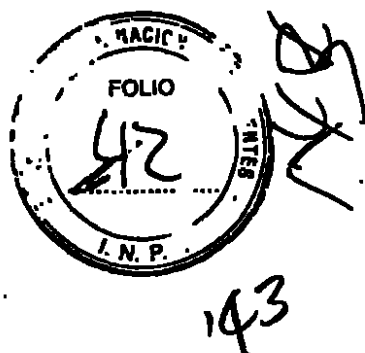
La Figura 5C ilustra una bobina solenoidal 72 con doble generación de campos oscilante H_1 y H_2 . Dicha bobina 72 es construida con espiras de ancho y de paso variables con el propósito de obtener campos homogéneos (ver A.F. Privalov, S.V. Dvinskikh y H.-M. Vieth, "Coil Design for Large-Volume High- B_1 Homogeneity for Solid-State NMR Applications", *Journal of Magnetic Resonance*, A 123, 157-160 (1996)). En este caso el eje de la bobina 72 coincide con el eje del túnel por el que circula el compuesto a detectar y/o analizar. En un plano perpendicular al eje longitudinal de dicha bobina 72 se ubica el eje longitudinal de un par de bobinas de Helmholtz 73 o su variante biplanar sin gradiente, siguiendo los diseños de E.C. Caparelli, D. Tomasi, y H. Panepucci, "Shielded biplanar Gradient Coil Design", *Journal of Magnetic Resonance*, 139,



725 (1999); u otra que cumpla la misma función. La señal excitatriz del grupo de núcleos de espines A se genera en el transmisor 74, pasa a través de un par de diodos cruzados de aislación 75, y se introduce a dicha bobina solenoidal 72, pasando primero por un transformador balanceado-no balanceado o "balum" 76. Un circuito de acople y filtros 77 para la frecuencia de resonancia de los espines A se sintoniza, en una configuración que se denomina "balanceada", a la bobina solenoidal 72. Dicho circuito de acople y filtros 77 comprende un conjunto de capacitores en serie 78 a 80; siendo uno de ellos variable para lograr dicha sintonía de modo balanceado. No hace falta incluir otro circuito de acople y filtros, ya que para este ejemplo de elemento sensor, el campo es linealmente polarizado.

Particularmente, el presente ejemplo de realización del elemento sensor también es de aplicación para aquellos casos en que la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A sea baja, de unos pocos Mhz, al igual que el caso descrito en la Figura 5B.

Por otro lado, la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) generada ingresa al conjunto receptor/digitalizador 81 por medio de una guía de cuarto de onda ($\lambda/4$) 82. La señal excitatriz del grupo de núcleos de espines B, se origina en un generador pulsado 83, el cual está sincronizado con un generador de pulsos (ver Figura 3), siendo una computadora de control 30 (ver Figura 7),



la que determina la frecuencia, fase e intensidad del campo H_2 . Un filtro pasabajos 84 aísla a dicho generador pulsado 83 de las altas frecuencias de la bobina solenoidal 72. Finalmente, un generador de campo magnético pulsado 85 genera el campo magnético H_0 en el par de bobinas de Helmholtz 73. En este esquema, nuevamente H_1 y H_2 se encuentran en un plano perpendicular a la dirección de H_0 .

La regla general es que los campos magnéticos H_1 , H_2 deben ser lo más uniforme posible en el volumen que ocupa el compuesto posible de detectar, y además la dirección del campo H_2 debe implementarse necesariamente perpendicular a la dirección del campo H_0 , para que la condición de resonancia magnética del grupo de núcleos de espines B posea la máxima eficiencia.

En la Figura 6 se describe el diagrama en bloques del aparato, prescindiendo de las partes mecánicas, es decir de los montajes, cinta transportadora, etc. La señal excitatriz de los núcleos cuadrupolares de los compuestos se generan en un transmisor y van al sensor 33, que puede ser cualquiera de los descriptos anteriormente.

Dicho elemento sensor detecta la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN), y la dirige al receptor. La señal entra a dicho receptor a través de un dispositivo de protección del receptor 34. Esta señal se amplifica en varias etapas de amplificadores de alta frecuencia 35 y se filtra en los filtros 36 y 37.



Luego la señal amplificada ingresa al detector sensible a la fase 38, el cual junto al divisor y desfasador 39 forman el detector en cuadratura del espectrómetro. Finalmente la señal analógica es convertida a digital en el conversor A/D 41, siendo antes filtrada una vez más por los filtros 40. La señal digital se introduce a la computadora de control 30 para su análisis y posterior toma de decisiones. La ganancia de los amplificadores del receptor es controlada por la computadora a través de los controladores 42, de manera de poder adecuarla al volumen de cada compuesto en particular. Volviendo a como se genera una señal de excitación, partimos del pulso de alta frecuencia que se genera en el sintetizador digital directo (SDD) 43, el cual está comandado por la computadora 30, y de los pulsos digitales que se generan en el programador de pulsos 44, también comandado por la computadora 30. Ambos pulsos ingresan a la llave de alta frecuencia 45, cuya señal es amplificada en el preamplificador 46 y el amplificador de potencia 47, generándose así los pulsos de potencia de alta frecuencia, los cuales son los encargados de excitar a los núcleos cuádrupolares (grupo de núcleos de espines A, comúnmente ^{14}N y/o ^{35}Cl) pertenecientes al compuesto a detectar y/o analizar por el sensor 33, debido a la acción del campo magnético H_1 . El programador de pulsos 44 comanda también al circuito de cambio del factor de calidad Q 48. De esta manera se disminuye sustancialmente el tiempo muerto del espectrómetro 29 (ver Figura 7), aumentándose la relación



señal-ruido y por lo tanto disminuyendo el volumen mínimo de compuesto a detectar y/o analizar. Se define a este tiempo muerto como aquél que sucede inmediatamente después del apagado del pulso de alta frecuencia. En este tiempo queda almacenada energía en la bobina (jaula de pájaros 18 o solenoidal 72), la cual se superpone a la muy débil señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) apantallando a la detección. El cambio en el factor de calidad Q 48 permite que decaiga rápidamente la energía almacenada en la bobina (jaula de pájaros 18 o solenoidal 72), permitiendo así detectar señal en instantes más cercanos a la finalización del pulso de alta frecuencia. Debido a que la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) de algunos compuestos depende de la temperatura, es necesario mantener un proceso de auto-sintonía del espectrómetro 29 (ilustrado en la Figura 7) para inspeccionar a diferentes frecuencias de resonancia, de acuerdo a la temperatura que posea el compuesto en el interior del equipaje a inspeccionar. Para este fin se ha introducido el circuito de auto-sintonía 49. Finalmente la computadora de control 30 comanda a las diferentes salidas de alarma e información. A la alarma silenciosa 50, a la salida de audio 52 a la salida visual en un monitor 53 y a una salida gráfica 54. Un conjunto de luces 31 (ver también Figura 7) indica al pasajero y operador las diferentes acciones a tomar: por ejemplo, con luz verde se significa que el pasajero/equipaje debe continuar su camino, habiendo pasado la inspección con éxito, amarilla que se debe repetir la



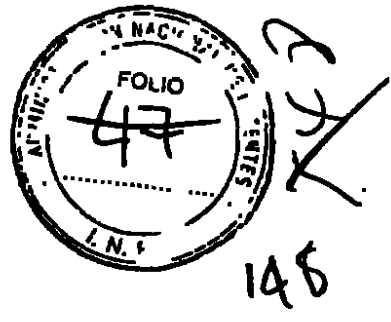
inspección, la roja es una alarma visual para el personal de seguridad, y la blanca significa fuera de servicio. El circuito de cambio del factor de calidad Q 48 comprende diodos del tipo PIN conectados en oposición y comandados por un pulso de control proveniente del programador de pulsos 44. El conjunto de diodos cruzados y Zener en oposición sirven para disminuir el ruido de baja frecuencia generalmente producido por los diodos PIN. Para proteger al receptor de los pulsos de alta frecuencia provenientes del transmisor, generalmente se incluye una línea de cuarto de onda (no ilustrada) al sólo efecto de evitar manipular un cable coaxial que produce el mismo efecto pero que a la frecuencia de unos pocos MHz resulta de una longitud que dificulta su manejo. Por último el dispositivo de auto-sintonía 49 consiste en agregar o quitar capacitancia al/los capacitor/es (según sea el tipo de bobina a utilizar) de sintonía por medio de uno o más relays del tipo coaxial. Finalmente, la señal de excitación de baja frecuencia que genera el campo magnético H_2 se genera en el generador o micro-controlador respectivo 55, comandado por la computadora 30, por medio del amplificador de baja frecuencia 56 antes de ingresar al sensor 33. Este diagrama en bloque del aparato es de aplicación para compuestos que presentan doble resonancia cuadrupolar. El mismo deberá complementarse con el diagrama en bloques del aparato para la generación de H_0 descrito en la Figura 3, en aquellos casos que el compuesto a detectar y/o analizar posea, simultáneamente, resonancia

46 149

cuadruoplar nuclear y resonancia magnética nuclear.

Como ejemplo de aplicación, se muestra en la Figura 7 una vista esquemática de una disposición que utiliza un elemento sensor. La carcaza externa 32 puede tener el mismo aspecto que los aparatos de inspección comúnmente utilizados en los aeropuertos y que funcionan por irradiación del equipaje con rayos X. Esta carcaza 32 contiene en su interior al elemento sensor. El equipaje 27 se introduce en el túnel de dimensiones transversales X e Y, por medio de la cinta transportadora 28. Las dimensiones externas, representadas por A, B y C, dependen del volumen del sensor, el cual depende a su vez del tamaño del equipaje a inspeccionar. Estas dimensiones se encuentran en el orden de las dimensiones típicas de los actuales dispositivos de inspección instalados en los aeropuertos. Las señales de excitación para los campos magnéticos, así como la señal detectada de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) se generan, en el transmisor los primeros y en el detector-receptor los segundos, ambos dispositivos localizados en el espectrómetro 29. La computadora 30 controla todo el proceso de detección de manera de hacerlo totalmente automático, al mismo tiempo que colecta la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) ya digitalizada y comanda, entre otros indicadores, a las alarmas visuales 31.

De ser necesario el campo magnético de baja frecuencia H_2 puede pulsarse en sincronismo con los pulsos de H_0 , ya que es efectivo solamente



cuando $H_0 \neq 0$. Esta posibilidad se menciona para aquellos casos en que no sea posible aislar convenientemente a la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) producida por los espines A de interferencias producidas por H_2 .

Finalmente nos referiremos a la doble resonancia cuadrupolar en compuestos en los cuales el núcleo cuadrupolar este acoplado mayormente con otro núcleo cuadrupolar de otra frecuencia de resonancia, como por ejemplo: nitrógeno con potasio, sodio, etc. El conjunto de núcleos de espines A sigue siendo observable directamente por resonancia cuadrupolar, por ejemplo, nitrógeno o cloro, y el grupo de núcleos de espines B lo forma alguno de los núcleos que posee, por ejemplo, una constante de acoplamiento cuadrupolar pequeña, y por lo tanto no detectable directamente, pero que están fuertemente acoplados al nitrógeno. En este caso en particular, no es necesario incluir el campo magnético estático H_0 . Solamente serán necesarios dos campos magnéticos H_1 y H_2 , oscilando el primero en la frecuencia de resonancia cuadrupolar correspondiente al grupo de núcleos de espines A, y el segundo en la frecuencia de resonancia cuadrupolar del grupo de núcleos de espines B, conforme al espectro cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines B. En otras palabras, no será necesaria la bobina solenoidal 1 de las Figuras 5A y 5B, ni las bobinas de Helmholtz 73 de la Figura 5C, ambas generadoras del campo magnético débil H_0 , ya que únicamente con una bobina jaula de pájaros 18 como la descrita en la

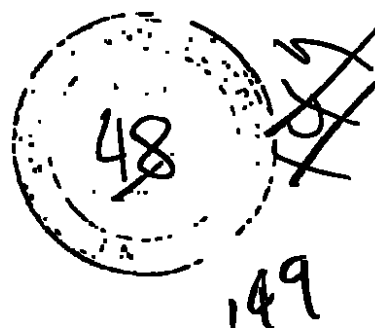
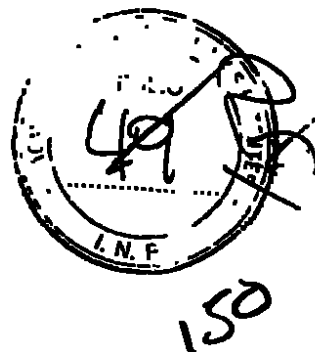


Figura 5A ó 5B, o con una bobina solenoidal 72 como la descripta en la Figura 5C, se podrán generar dichos dos campos magnéticos H_1 y H_2 . En el caso de que ambas frecuencias de resonancia cuadrupolar sean altas, es decir del orden de los MHz, los elementos sensores de las Figuras 5A y 5C serán los de aplicación preferida, y en caso contrario se preferirán los elementos sensores de las Figuras 5B y/o 5C. Tal como hemos mencionado anteriormente, se define como frecuencia alta a la mayor de las dos frecuencias, y como frecuencia baja a la menor de las dos frecuencias. Los circuitos acopladores multi-banda AMB y los circuitos de acople y filtros pueden ser calculados por cualquier técnico del oficio de nivel medio, de manera que cumplan las funciones previamente descriptas. La asignación de espines A y B se lleva a cabo de manera de definir como grupo de núcleos de espines A aquellos que posean la mejor señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura.

La frecuencia de resonancia cuadrupolar del grupo de núcleos de espines B, posee una constante de acoplamiento cuadrupolar, la cual generalmente es pequeña, y que dependerá del espectro cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines B. El campo magnético H_1 al cual se somete dicho grupo de núcleos de espines A es uniforme, oscilando en la alta frecuencia, y el campo magnético H_2 al cual se somete a dicho grupo de núcleos de espines B es uniforme oscilando en la alta o en la baja frecuencia, según sea el espectro



cuadrupolar de los núcleos B.

La señal de resonancia cuadrupolar detectada puede obtenerse mediante una secuencia de señales de espín-eco.

También puede ser obtenida por medio del procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), el cual consistirá en:

irradiar al grupo de núcleos de espines A con dicho primer campo magnético H_1 ajustado a su frecuencia de resonancia;

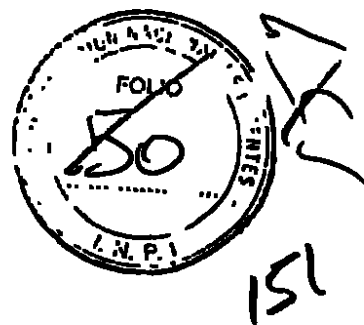
programar la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance");

cambiar, durante la etapa de detección, la frecuencia de dicho sintetizador (SDD) por medio de un pulso de comando proveniente de un programador de pulsos para aumentar la relación señal-ruido; y

digitalizar la señal por medio de un conversor analógico/digital a una frecuencia fija del orden de 10 a 100 kHz, según sea más conveniente.

Además se podrá combinar dicha técnica TONROF con secuencias de pulsos simples o compuestos, denominados estacionarios y no estacionarios, de la manera descripta a continuación.

Dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), puede ser aplicado a una secuencia estacionaria de



pulsos simples denominada de precesión libre de estado estacionario (SSFP) ("Steady State Free Precession"), la cual consistirá en:

irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de $\pi/2$ sobre los grupos de núcleos de espines A; y

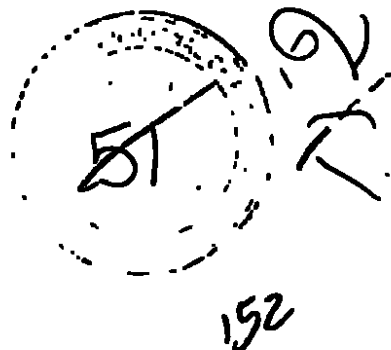
digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos.

También la técnica TONROF puede ser aplicada a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia (SORC) ("Strong Off Resonant Comb"), en la cual ambas señales cuadrupolares se excitan y se detectan en la condición de fuera de resonancia.

Finalmente también podrá ser aplicada a una secuencia no estacionaria de pulsos denominada de espín-eco por enganche del espín (SLSE) ("Spin Lock Spin Echo"), la cual mantiene a la señal del eco de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo T_2 efectivo, mayor al decaimiento T_2 de la secuencia de pulsos, y que consistirá en:

- aplicar al compuesto un primer pulso de alta frecuencia proveniente de dicho primer campo magnético H_1 con una amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de 90° y con una fase de 0° para dicho sintetizador digital directo (SDD);

- luego de transcurrido un tiempo τ , aplicar un nuevo pulso de alta



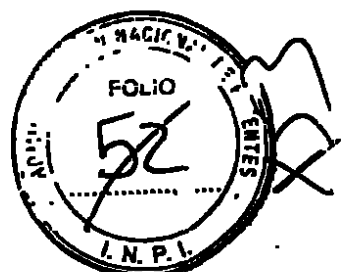
frecuencia ahora del doble de duración ó que reoriente a la muestra en 180° y con fase a 90° respecto de la del pulso anterior para que, exactamente a un mismo período τ desde que finaliza dicho nuevo pulso de alta frecuencia, aparezca el eco de espín;

- repetir el paso anterior hasta coleccionar n ecos, digitalizarlos y sumarlos.

En lo que respecta a los elementos sensores utilizados para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar nuclear, se debe tener en cuenta que no será necesario generar un campo magnético débil H_0 .

Un elementos sensor preferido comprende una primer bobina 4 que genera un primer campo magnético oscilante en alta frecuencia H_1 , y una segunda bobina que genera un segundo campo magnético oscilante en alta o en baja frecuencia H_2 4', según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B. Un blindaje interno 2 está dispuesto entre dichas bobinas 4,4' y el volumen libre del túnel que es atravesado por el compuesto a detectar y/o analizar. Dicha bobinas 4,4' están rodeadas, a su vez, por un blindaje externo 3, tal como se describe en la Figura 3, sin incluir la bobina solenoidal 1 ni el circuito asociado para la generación y control del campo H_0 .

Dichas primera 4 y segunda 4' bobinas pueden conformar, al igual



que en los ejemplos anteriores, una única bobina jaula de pájaros 18, como la descrita en la Figuras 5A ó 5B, con la condición de que el primer campo magnético H_1 oscile en la alta frecuencia, mientras que el segundo campo magnético H_2 , pueda oscilar en la alta o en la baja frecuencia, según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B. En particular, una bobina jaula de pájaros 18 tal como la ilustrada en la Figura 5A, comprenderá una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_1 , y en paralelo por medio de capacitores C_2 , circuitos acopladores multi-banda AMB, conectados en paralelo con dichos capacitores C_1 , y bobinas de inducción 63-64 y 65-66 para las frecuencias alta y baja respectivamente, ubicadas en cuadratura, y excitadas con señales desfasadas en 90° . Dichas bobinas están conectadas a un circuito de acople y filtros 20 como el descrito en la Figura 5A.

El circuito acoplador multi-banda AMB está constituido por un circuito L_3C_3 sintonizado con dicho capacitor C_1 y las corrientes de las bandas de baja y alta frecuencia circulan simultáneamente por dichas espiras E de manera que si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en la banda de las altas frecuencias, el capacitor C_1 entra en cortocircuito con ayuda del AMB y dicha jaula de pájaros 18 se comporta como un filtro pasa-altos ("high-pass"), y si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está en la banda de las bajas frecuencias, el capacitor C_2 se pone en cortocircuito y dicha jaula de pájaros



se comporta como un filtro pasa- bajos ("low pass"). El blindaje interno 2 se construye a partir de al menos una plancha preferentemente cilíndrica de material epoxy con depósito de una película de cobre con cortes de geometría adecuada, como por ejemplo en forma de barras, círculos, etc., sobre la que se construyen bastones de película de cobre paralelos al eje longitudinal del túnel de inspección de equipaje, con uno de sus extremos unidos eléctricamente a tierra.

Otro ejemplo de realización de bobina jaula de pájaros 18, es similar al descrito en la Figura 5B, el cual tiene en cuenta la condición de baja frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A. En tal sentido, los capacitores C_3 que conectan en serie a las distintas espiras E, se calculan para que dicha bobina sintonice mediante H_1 , en la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, que estará en el orden de unos pocos MHz. En paralelo con cada capacitor C_3 se conectan circuitos acopladores multi-banda, AMB, que comprenden un elemento por choque de alta frecuencia L_{ch} , el cual se comporta como una alta impedancia para la frecuencia de resonancia de los espines A, y como un cortocircuito para la menor frecuencia de resonancia de los espines B. Por otro lado, los capacitores C_4 se calculan a la inversa, es decir de modo tal que se comporten como un cortocircuito a la frecuencia de resonancia de los espines A, y con una alta impedancia a la menor frecuencia de resonancia de los espines B. De este modo para señales inducidas a la frecuencia de resonancia de los

54
155

espines A, la bobina jaula de pájaros 18 se comporta como un filtro pasa-bajos (Figura 4A), generándose un campo magnético H_1 asimilable al principio del campo rotante de un motor eléctrico. Un micro-controlador 69 (o en su defecto un procesador digital de señales, u otro dispositivo similar) genera pulsos secuenciales de corriente que son transmitidos a cada una de las espiras E por medio de un conjunto de controladores 70, llaves MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', estando los controladores 70 conectados a la salida de dicho micro-controlador 69, los filtros pasa-bajos 71' a cada una de las espiras E de un extremo de dicha jaula de pájaros 18, y las llaves MOSFET's entre dichos controladores 70 y dichos filtros pasa-bajos 71'. Es decir que introducimos un circuito anti-resonante que actúa como multiplexor el cual permite a la bobina jaula de pájaros 18 operar a una frecuencia para H_2 del orden de decenas a centenas de KHz. Más específicamente, el conjunto formado por dicho micro-controlador 69, controladores 70, cadena de MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', se comporta como un circuito de acople y filtros similar al filtro de acople y filtros 20 del ejemplo anterior, pero en este caso será de acople directo y no inductivo sobre dicha bobina jaula de pájaros 18.

Se prevé además otro circuito de acople y filtros 67 para la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, el cual está conectado a un transmisor Tx y a un receptor Rx. Dicho circuito de acople y filtros 67 excita

a bobinas de inducción 65-66 ubicadas en cuadratura y acopladas por inducción mutua a dicha bobina jaula de pájaros 18, por medio de señales desfasadas en 90° .

Finalmente, se podrá utilizar un elemento sensor similar al ilustrado en la Figura 5C y que comprenderá, únicamente, una bobina solenoidal 72 que genera, simultáneamente, un primer campo magnético H_1 y un segundo campo magnético H_2 . Dicha bobina 72 comprende espiras de ancho y de paso variables; un transmisor 74 que genera una señal excitatriz; un par de diodos cruzados 75 conectados a la salida de dicho transmisor; un transformador balanceado-no balanceado o "balum" 76 conectado a la salida de dicho par de diodos cruzados 75; un circuito de acople y filtros 77 para la alta frecuencia que se sintoniza adecuadamente, conectado a la salida de dicho transformador 76, y que está constituido por una pluralidad de capacitores 78 a 80, siendo uno de ellos variable para permitir la sintonía del circuito de acople y filtros 77 con la bobina solenoidal 72. No hace falta incluir otro circuito de acople y filtros ya que para este ejemplo de elemento sensor, el campo es linealmente polarizado. También se incluye un conjunto receptor/digitalizador 81 al que ingresa la señal por medio de una guía de cuarto de onda ($\lambda/4$) conectada entre dicho par de diodos cruzados 75 y dicho transformador balanceado-no balanceado 76. La señal digitalizada es procesada por la computadora de control 30.



El diagrama en bloques del aparato asociado a los distintos elementos sensores arriba mencionados, no contempla los circuitos de control y regulación de campo pulsado H_0 de la Figura 3. El elemento sensor será una bobina jaula de pájaros 18 que no incluye a la bobina solenoidal 1 de las Figuras 5A y 5B, o una bobina solenoidal 72 que no incluye a las bobinas de Helmholtz de la Figura 5C.

La disposición que incluye a los elementos sensores arriba expuestos, para detectar y/o analizar compuestos que presentan, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar nuclear, será similar a la ilustrada en la Figura 7.

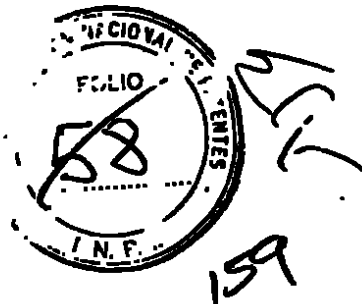
57
156

REIVINDICACIONES

1. Un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A capaces de resonar cuadrupolarmente; y un grupo de núcleos de espines B, capaces de resonar magnéticamente, estando dicho método caracterizado porque comprende:

a) aplicar un primer campo magnético H_1 sobre dicho grupo de núcleos de espines A, oscilando dicho campo H_1 en la frecuencia de resonancia cuadrupolar de dichos núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético H_0 el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante H_1 ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético H_2 que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dichos núcleos de espines B en dicho campo magnético H_0 ;

b) apagar dicho segundo campo magnético H_0 cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A es máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y



en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

c) digitalizar y sumar las señales detectadas mientras H_0 está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para H_1 ;

d) encender nuevamente dicho campo magnético H_0 , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e) repetir las etapas b) a d) hasta obtener la relación señal-ruido adecuada para detectar dicho compuesto; y

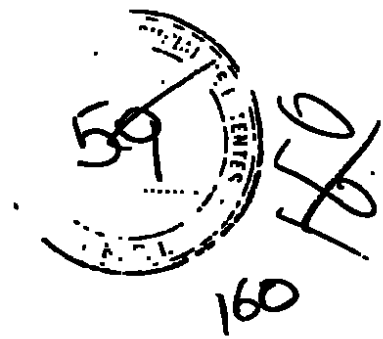
f) emitir una señal de alarma en el caso de detección positiva o en el caso de señal negativa proceder con la detección y/o análisis del siguiente compuesto.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso de no lograr una relación señal-ruido adecuada en la etapa e) por efecto de la relajación efectiva de la señal cuadrupolar de los espines A; dicho método comprende, a continuación de dicho paso e), repetir los siguientes pasos hasta lograr dicha relación señal-ruido adecuada:

e1) almacenar dichas señales detectadas;

e2) esperar hasta que dicho grupo de espines A relaje hasta alcanzar su equilibrio térmico con la red;

e3) aplicar nuevamente dicho primer campo magnético H_1 sobre dicho grupo de núcleos de espines A oscilando, dicho campo H_1 , en la frecuencia



de resonancia cuadrupolar de dichos núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, dichos otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético H_0 el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante H_1 ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético H_2 que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dichos núcleos de espines B;

e4) apagar dicho segundo campo magnético H_0 cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A sea máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

e5) digitalizar y sumar las nuevas señales detectadas mientras H_0 está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para H_1 ;

e6) encender nuevamente dicho campo magnético H_0 , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e7) repetir las etapas e4) a e6) hasta lograr una relación señal-ruido adecuada para el compuesto; y

e8) promediar las nuevas señales detectadas con las almacenadas en el paso e1), formando un nuevo conjunto de señales detectadas.

60
161

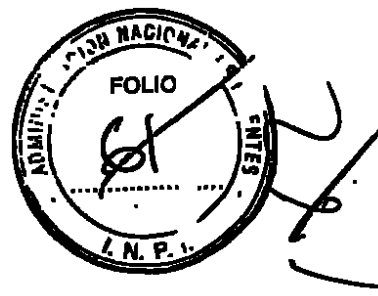
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho primer campo magnético H_1 al cual se somete dicho grupo de núcleos de espines A es uniforme, oscilando en alta frecuencia.

4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos segundo y tercero campos magnéticos a los cuales se somete a dicho grupo de núcleos de espines B se aplican simultáneamente y son perpendiculares entre sí, siendo H_0 uniforme, débil, y durante el tiempo en el que permanece encendido, suficientemente homogéneo y estable; y siendo H_2 uniforme oscilando en baja frecuencia.

5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque la uniformidad de dicho segundo campo magnético H_0 , $\Delta H_0/H_0$, se calcula a partir del ancho de banda de la resonancia de los espines B, $\Delta\omega$, y el ancho de la banda de excitación en la baja frecuencia $\Delta\omega_2$ definida por $H_2(t)$.

6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el ancho de banda de la resonancia de los espines B, $\Delta\omega$, es una característica del compuesto a detectar, y se expresa en términos del campo magnético como $\Delta\omega = \gamma \Delta H$, donde ΔH se refiere principalmente a los campos locales sentidos por los protones en la molécula del compuesto que se busca detectar, y γ es el factor de acoplamiento giromagnético.

7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque la máxima



variación de dicho segundo campo magnético H_0 , ΔH_0 , es menor o del orden de la dispersión en los campos locales ΔH , y el ancho de banda $\Delta\omega_2 = \gamma\Delta H_2$ cumpla con la condición de excitación máxima, es decir $\Delta\omega_2 > \Delta\omega_0 \Delta\omega$.

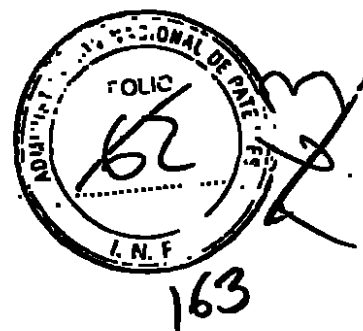
8. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque la estabilidad en el tiempo de dicho segundo campo magnético $H_0(t)$, está determinada siempre que el ancho de banda de dicho campo H_0 , $\Delta\omega_0$, no exceda el rango impuesto por el ancho de banda de dicho tercer campo magnético H_2 , $\Delta\omega_2$, durante todo el período de aplicación del mismo.

9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de corte de dicho segundo campo magnético H_0 está preferentemente entre los 10 y 100 μs , y más preferiblemente cercano a los 10 μs .

10. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio de una secuencia espín-eco.

11. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio del procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), el cual consiste en:

programar la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance");



irradiar al grupo de núcleos de espines A con dicho primer campo magnético H_1 ajustado a su frecuencia de resonancia;

cambiar, al comienzo de período del apagado de dicho segundo campo magnético H_2 , la frecuencia de dicho sintetizador (SDD) por medio de un pulso de comando proveniente de un programador de pulsos;

digitalizar la señal por medio de un conversor analógico/digital a una frecuencia fija del orden de 10 a 100 kHz, según sea más conveniente; y

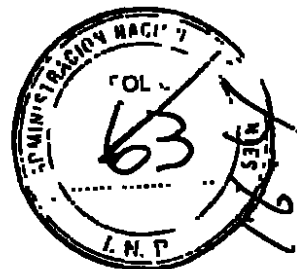
filtrar el ruido de línea base y/o de interferencia por señal que persiste luego del apagado de dicho campo, de manera que aumente la relación señal-ruido.

12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada de precesión libre de estado estacionario o SSFP ("Steady State Free Precession"), que consiste en:

irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de $\pi/2$ sobre los grupos de núcleos de espines A; y

digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos.

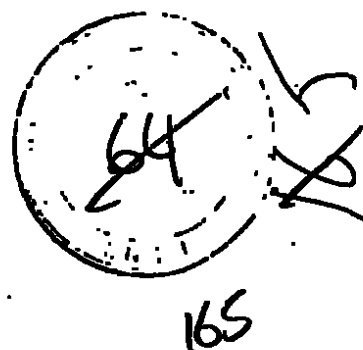
13. Método según la reivindicación 12, caracterizado porque el pulso de



dicho segundo campo magnético H_0 comienza en coincidencia con cada pulso de $\pi/2$ de dicho primer campo magnético H_1 , y finaliza a un tiempo convenientemente elegido entre los pulsos sucesivos de $\pi/2$.

14. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia ó SORC ("Strong Off Resonant Comb"), en la cual la señal cuadrupolar se excita y se detecta en la condición de fuera de resonancia y que consiste en combinar simultáneamente los pulsos de dicho segundo campo magnético H_0 en el semiperíodo que abarca los pulsos de excitación de dicho primer campo magnético H_1 y la mitad del período de evolución libre entre los pulsos de alta frecuencia, al mismo tiempo que es aplicado dicho tercer campo magnético H_2 .

15. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia no estacionaria de pulsos compuestos denominada de espín-eco por enganche del espín SLSE ("Spin Lock Spin Echo"), la cual mantiene a la señal del eco de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo T_2 efectivo, mayor al decaimiento T_2 de la secuencia de pulsos y que consiste en:



- aplicar al compuesto un primer pulso de alta frecuencia proveniente de dicho primer campo magnético H_1 con una amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de 90° y con una fase de 0° para dicho sintetizador digital directo (SDD);

- luego de transcurrido un tiempo τ , aplicar un nuevo pulso de alta frecuencia ahora del doble de duración ó que reoriente a la muestra en 180° y con fase a 90° respecto de la del pulso anterior para que, exactamente a un mismo período τ desde que finaliza dicho nuevo pulso de alta frecuencia, aparezca el eco de espín;

- repetir el paso anterior hasta coleccionar n ecos, digitalizarlos y sumarlos.

16. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho tercer campo magnético H_2 puede pulsarse en sincronismo con los pulsos de H_0 , en aquellos casos en que no sea posible aislar convenientemente a la señal de resonancia cuadrupolar nuclear producida por los espines A de interferencias producidas por H_2 .

17. Un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan doble resonancia cuadrupolar nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A y un grupo de núcleos de espines B, que son capaces de resonar cuadrupolarmente, caracterizado porque dicho método comprende aplicar, simultáneamente, a dicho grupo de núcleos de espines A un primer

65
166

campo magnético oscilante H_1 en su frecuencia de resonancia cuadrupolar, y a dicho grupo de núcleos de espines B un segundo campo magnético oscilante H_2 , en su frecuencia de resonancia cuadrupolar.

18. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque el grupo de núcleos de espines B posee una constante de acoplamiento cuadrupolar que depende del espectro cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines B.

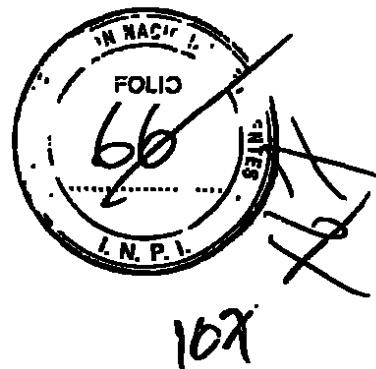
19. Método según la reivindicación 18, caracterizado porque dicha constante de acoplamiento cuadrupolar es generalmente pequeña.

20. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho primer campo magnético H_1 al cual se somete dicho grupo de núcleos de espines A es uniforme, oscilando en alta frecuencia.

21. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho segundo campo magnético H_2 al cual se somete a dicho grupo de núcleos de espines B es uniforme oscilando en alta o en baja frecuencia, según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B.

22. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque dicha señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio de una secuencia espín-eco.

23. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque la señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio del procedimiento de



excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), el cual consiste en:

programar la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance");

irradiar al grupo de núcleos de espines A con dicho primer campo magnético H_1 ajustado a su frecuencia de resonancia;

cambiar, al comienzo de la etapa de detección, la frecuencia de dicho sintetizador SDD por medio de un pulso de comando proveniente de un programador de pulsos para aumentar la relación señal-ruido; y

digitalizar la señal por medio de un conversor analógico/digital a una frecuencia fija del orden de 10 a 100 kHz, según sea más conveniente.

24. Método según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada de precesión libre de estado estacionario o SSFP ("Steady State Free Precession"), la cual consiste en:

irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de $\pi/2$ sobre los grupos de núcleos de espines A; y

digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos.

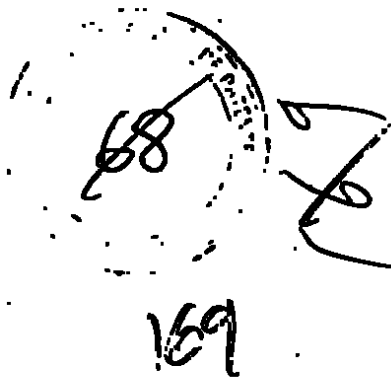


25. Método según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia ó SORC ("Strong Off Resonant Comb"), en la cual ambas señales cuadrupolares se excitan y se detectan en la condición de fuera de resonancia.

26. Método según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia no estacionaria de pulsos denominada de espín-eco por enganche del espín SLSE ("Spin Lock Spin Echo"), la cual mantiene a la señal del eco de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo T_2 efectivo, mayor al decaimiento T_2 de la secuencia de pulsos, y que consiste en:

- aplicar al compuesto un primer pulso de alta frecuencia proveniente de dicho primer campo magnético H_1 con una amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de 90° y con una fase de 0° para dicho sintetizador digital directo (SDD);

- luego de transcurrido un tiempo τ , aplicar un nuevo pulso de alta frecuencia ahora del doble de duración ó que reoriente a la muestra en 180° y con fase a 90° respecto de la del pulso anterior para que, exactamente a un mismo



período τ desde que finaliza dicho nuevo pulso de alta frecuencia, aparezca el eco de espín;

- repetir el paso anterior hasta coleccionar n ecos, digitalizarlos y sumarlos.

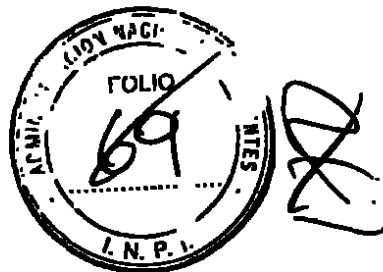
27. Un elemento sensor para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicho elemento sensor comprende:

- a) una primer bobina que genera dicho segundo campo magnético H_0 ;
- b) una segunda bobina que genera dicho primer campo magnético oscilante en alta frecuencia H_1 ; y
- c) una tercer bobina que genera dicho tercer campo magnético oscilante en baja frecuencia H_2 .

28. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque la bobina que genera dicho campo magnético oscilante en alta frecuencia H_1 está ubicada lo más cerca posible del volumen del compuesto a detectar y/o analizar.

29. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque dicha primer bobina está rodeada internamente por un blindaje interno.

30. Un elemento sensor según las reivindicaciones 27 y 29, caracterizado porque dichas segunda y tercer bobinas están ubicadas entre dicho blindaje interno y el volumen libre del túnel que es atravesado por el compuesto a detectar



y/o analizar.

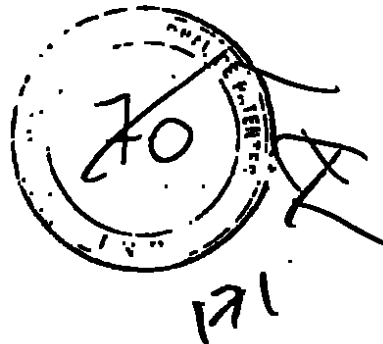
31. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque un blindaje externo rodea exteriormente a dichas tres bobinas.

32. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque dicha primer bobina es una bobina solenoidal, y dichas segunda y tercer bobinas conforman una bobina jaula de pájaros.

33. Un elemento sensor según la reivindicación 32, caracterizado porque dicha bobina solenoidal posee un ancho y un paso de espiras variables a lo largo del eje de simetría de la misma.

34. Un elemento sensor según las reivindicaciones 29 y 31, caracterizado porque dichos blindajes interno y externo se construyen a partir de al menos una plancha metálica preferentemente cilíndrica con cortes de geometría adecuada, con uno de sus extremos unidos eléctricamente a tierra.

35. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque dicha primer bobina está conectada a un filtro pasa-bajos, a fin de evitar la introducción de interferencias a dichas segunda y tercer bobinas; y a un circuito regulado que es un regulador proporcional que controla a la corriente que circula en una cadena de MOSFET's cuya actuación en el tiempo está comandada por un pulso de comando del campo, proveniente de un circuito programador de pulsos.



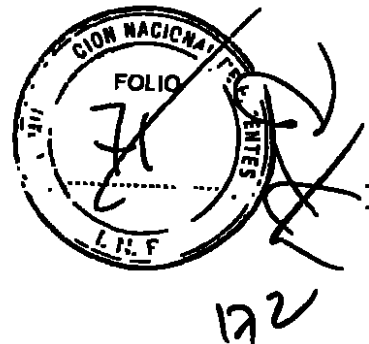
36. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque la potencia eléctrica suministrada a dicha primer bobina se lleva a cabo por medio de una primera fuente de alimentación, convenientemente protegida de contracorrientes preferentemente por un diodo, siendo la intensidad de corriente controlada por un dispositivo de control de campo magnético H_c .

37. Un elemento sensor según las reivindicaciones 35 y 36, caracterizado porque dicho dispositivo de control de H_c sensa la corriente en una resistencia conectada en paralelo a dicha cadena de MOSFET's y, mediante un integrador-derivador proporcional (PID), comanda a un controlador compuesto por transistores para entregar la corriente adecuada de comando a dicha cadena de MOSFET's.

38. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque un circuito de encendido conformado por un par de diodos, un capacitor, una segunda fuente de alimentación y un tiristor, provee la energía extra al momento de conectar la corriente en dicha primer bobina, con el propósito de disminuir el tiempo de conexión.

39. Un elemento sensor según las reivindicaciones 35 y 38, caracterizado porque un pulso corto, proveniente de dicho circuito programador de pulsos, comanda a dicho tiristor por medio de un controlador.

40. Un elemento sensor según la reivindicación 39, caracterizado porque



dicho pulso corto ocurre inmediatamente antes de que comience el pulso de comando del campo, conectando a dicho capacitor con dicho circuito regulado, y así entregar toda la energía acumulada en dicho capacitor, siendo la tensión en la segunda fuente de alimentación regulada hasta obtener la intensidad de campo magnético H_0 deseada.

41. Un elemento sensor según la reivindicación 35, caracterizado porque dicho circuito regulado puede ser reemplazado por una llave compuesta por un tiristor y su respectivo controlador.

42. Un elemento sensor según la reivindicación 32, caracterizado porque dicha bobina jaula de pájaros está constituida por:

una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_1 , y en paralelo por medio de capacitores C_2 , ..

circuitos acopladores multi-banda, conectados en paralelo con dichos capacitores C_1 , y

circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia.

43. Un elemento sensor según la reivindicación 42, caracterizado porque dichos circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia excitan por medio de señales de excitación desfasadas en 90° a bobinas de alta y baja frecuencia ubicadas en cuadratura y acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

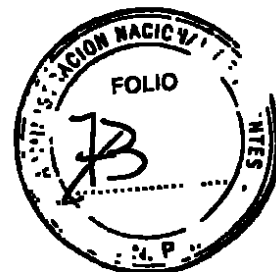


44. Un elemento sensor según la reivindicación 43, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en 90° significa que en cada par de bobinas de inducción de alta y baja frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.

45. Un elemento sensor según la reivindicación 43, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que para cada par de bobinas de alta y baja frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra.

46. Un elemento sensor según la reivindicación 42, caracterizado porque dichos circuitos acopladores multi-banda AMB están constituidos por circuitos L_3C_3 sintonizados con dichos capacitores C_1 .

47. Un elemento sensor según la reivindicación 42, caracterizado porque corrientes de alta y baja frecuencia circulan simultáneamente por dicha pluralidad de espiras E que conforman dicha bobina jaula de pájaros, de manera que si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en el orden de la alta frecuencia, los capacitores C_1 entran en cortocircuito y dicha bobina jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-altos ("high pass"), y si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está en el orden de la baja frecuencia, los capacitores C_2 entran en cortocircuito, y dicha bobina jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-bajos ("low pass").



48. Un elemento sensor según la reivindicación 32, caracterizado porque dicha bobina jaula de pájaros está constituida por:

una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_3 , y en paralelo por medio de capacitores C_4 ;

un micro-controlador que genera pulsos secuenciales de corriente en las espiras E de un extremo de dicha bobina;

un circuito de acople y filtros directo no inductivo para la baja frecuencia conectado entre dicho micro-controlador y dichas espiras E de dicho extremo de dicha bobina; y

un circuito de acople y filtros para alta frecuencia.

49. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dichos capacitores C_3 se calculan para que dicha bobina sintonice en la frecuencia de resonancia de los espines A.

50. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dichos capacitores C_4 se calculan de modo tal que presenten una impedancia prácticamente nula a dicha frecuencia de resonancia de los espines A, pero que a su vez sea alta a las bajas frecuencias.

51. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros directo no inductivo comprende controladores, llaves MOSFET's y filtros pasa-bajos.



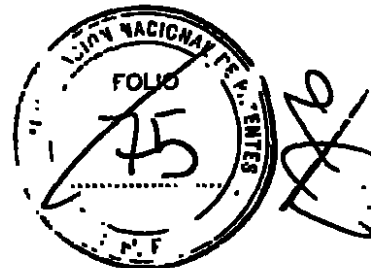
52. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia excita por medio de señales desfasadas en 90° a dos bobinas ubicadas en cuadratura, acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

53. Un elemento sensor según la reivindicación 52, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en 90° significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.

54. Un elemento sensor según la reivindicación 52, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra.

55. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque cuando la frecuencia de excitación del grupo de núcleos de espines A se encuentra en el rango de unos pocos Megahertz, los capacitores C_3 sintonizan a la bobina en la configuración pasa-bajos y los capacitores C_4 se cortocircuitan para obtener dicha configuración.

56. Un elemento sensor para la detección de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética



nuclear, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicho elemento sensor comprende:

una bobina solenoidal que genera, simultáneamente, dichos primer y tercer campos magnéticos oscilantes H_1 y H_2 ;

bobinas de Helmholtz o su variante biplanar sin gradiente, que generan dicho segundo campo magnético H_0 ;

un transmisor que genera una señal excitatriz para generar dicho campo H_1 ;

un par de diodos cruzados conectados a la salida de dicho transmisor;

un transformador balanceado-no balanceado o "balum" conectado a la salida de dicho par de diodos cruzados;

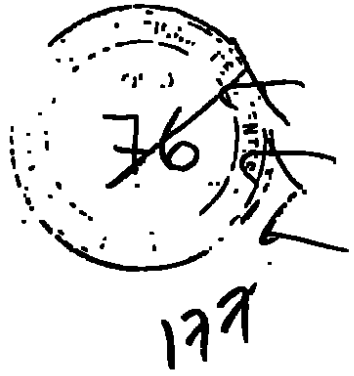
un circuito de acople y filtros para alta frecuencia, conectado a la salida de dicho transformador balanceado-no balanceado,

un conjunto receptor/digitalizador al que ingresa la señal por medio de una guía de cuarto de onda ($\lambda/4$) conectada entre dicho par de diodos cruzados y dicho transformador balanceado-no balanceado;

un generador pulsado de baja frecuencia, sincronizado con un generador de pulsos que genera la señal excitatriz para dicho campo H_2 ; y

un filtro pasa-bajos conectado a la salida de dicho generador pulsado.

57. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque



dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia se sintoniza en una configuración de modo balanceado.

58. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dicha bobina solenoidal posee espiras de ancho y de paso variables.

59. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque el plano que contiene al eje longitudinal de dichas bobinas de Helmholtz es perpendicular al eje longitudinal de dicha bobina solenoidal.

60. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dichas bobinas de Helmholtz rodean a dicha bobina solenoidal.

61. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dichas bobinas de Helmholtz están conectadas a un filtro pasa-bajos por uno de sus extremos, a fin de evitar la introducción de interferencias a dicha bobina solenoidal; y por el otro de sus extremos a un circuito regulado que es un regulador proporcional que controla a la corriente que circula en una cadena de MOSFET's cuya actuación en el tiempo está comandada por un pulso de comando del campo, proveniente de un circuito programador de pulsos.

62. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque la potencia eléctrica es suministrada a dichas bobinas de Helmholtz por una primera fuente de alimentación, convenientemente protegida de contracorrientes preferentemente por un diodo, siendo la intensidad de corriente controlada por

27 28
178

un dispositivo de control de campo magnético H_0 .

63. Un elemento sensor según la reivindicación 62, caracterizado porque dicho dispositivo de control de campo magnético H_0 sensa la corriente en una resistencia conectada en paralelo a dicha cadena de MOSFET's y, mediante un integrador-derivador proporcional (PID), comanda a un controlador compuesto por transistores para entregar la corriente adecuada de comando a dicha cadena de MOSFET's.

64. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque un circuito de encendido conformado por un par de diodos, un capacitor, una segunda fuente de alimentación y un tiristor, provee la energía extra al momento de conectar la corriente en dichas bobinas de Helmholtz, con el propósito de disminuir el tiempo de conexión.

65. Un elemento sensor según las reivindicaciones 61 y 64, caracterizado porque un pulso corto, proveniente de dicho circuito programador de pulsos, comanda a dicho tiristor por medio de un controlador.

66. Un elemento sensor según la reivindicación 65, caracterizado porque dicho pulso corto ocurre inmediatamente antes de que comience el pulso de comando del campo, conectando a dicho capacitor con dicho circuito regulado, y así entregar toda la energía acumulada en dicho capacitor, siendo la tensión en la segunda fuente de alimentación regulada hasta obtener la intensidad de campo



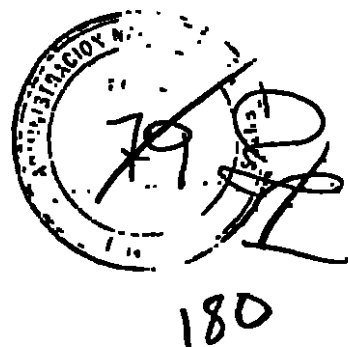
magnético H_0 deseada.

67. Un elemento sensor según la reivindicación 61, caracterizado porque dicho circuito regulado puede ser reemplazado por una llave compuesta por un tiristor y su respectivo controlador.

68. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para la alta frecuencia comprende una pluralidad de capacitores, siendo uno de ellos variable para permitir una sintonía en configuración de modo balanceado a la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A.

69. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dicho filtro pasa-bajos aísla a dicho generador pulsado de las altas frecuencias de la bobina solenoidal.

70. Un elemento sensor para la detección de compuestos que tienen un grupo de núcleos de espines A y un grupo de núcleos de espines B, ambos capaces de resonar cuadrupolarmente, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 17 a 26, caracterizado porque comprende una primera bobina que genera un primer campo magnético oscilante en alta frecuencia H_1 , y una segunda bobina que genera un segundo campo magnético oscilante en alta o en baja frecuencia H_2 , según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B; estando dichas primer y segunda bobinas ubicadas entre un blindaje



externo a ambas y el volumen libre del túnel que es atravesado por el compuesto a detectar y/o analizar.

71. Un elemento sensor según la reivindicación 70, caracterizado porque dichas primera y segunda bobinas conforman una bobina jaula de pájaros.

72. Un elemento sensor según la reivindicación 71, caracterizado porque dicha bobina de jaula de pájaros comprende:

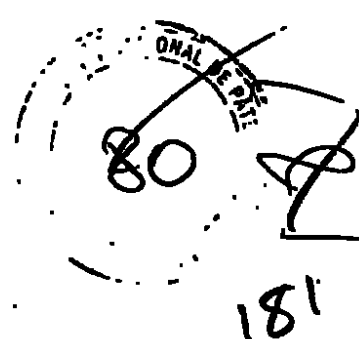
una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_1 , y en paralelo por medio de capacitores C_2 ,

circuitos acopladores multi-banda, conectados en paralelo con dichos capacitores C_1 , y

circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia.

73. Un elemento sensor según la reivindicación 72, caracterizado porque dichos circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia excitan por medio de señales desfasadas en 90° a bobinas de alta y baja frecuencia ubicadas en cuadratura y acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

74. Un elemento sensor según la reivindicación 73, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en 90° significa que en cada par de bobinas de inducción de alta y baja frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.



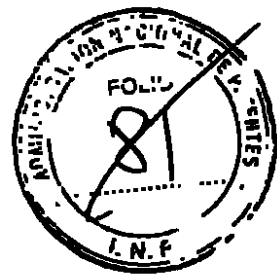
75. Un elemento sensor según la reivindicación 73, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que para cada par de bobinas de alta y baja frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra.

76. Un elemento sensor según la reivindicación 72, caracterizado porque dichos circuitos acopladores multi-banda AMB están constituidos por circuitos L_3C_3 sintonizados con dichos capacitores C_1 .

77. Un elemento sensor según la reivindicación 72, caracterizado porque corrientes de alta y baja frecuencias circulan simultáneamente por dichas espiras E que conforman dicha bobina jaula de pájaros, de manera que si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en la banda de las altas frecuencias, el capacitor C_1 entra en cortocircuito con ayuda del AMB y dicha jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-altos ("high pass"), y si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está en la banda de las bajas frecuencias, el capacitor C_2 se pone en cortocircuito y dicha jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-bajos ("low pass").

78. Un elemento sensor según la reivindicación 70, caracterizado porque dicho blindaje externo se construye a partir de al menos una plancha metálica preferentemente cilíndrica con cortes de geometría adecuada, con uno de sus extremos unidos eléctricamente a tierra.

79. Un elemento sensor según la reivindicación 71, caracterizado porque



dicha bobina de jaula de pájaros comprende:

una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores C_3 , y en paralelo por medio de capacitores C_4 ;

circuitos acopladores multi-banda conectados en paralelo a dichos capacitores C_3 ;

un micro-controlador que genera pulsos secuenciales de corriente en las espiras E de un extremo de dicha bobina;

un circuito de acople y filtros directo no inductivo conectado entre dicho micro-controlador y dichas espiras E de dicho extremo de dicha bobina; y

un circuito de acople y filtros para alta frecuencia.

80. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dichos capacitores C_3 sintonizan a dicha bobina en la frecuencia de resonancia cuadrupolar de los espines A.

81. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dichos capacitores C_4 se calculan de modo tal que presenten una impedancia prácticamente nula a la frecuencia de resonancia cuadrupolar de los espines B, pero que a su vez sea alta a las bajas frecuencias.

82. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dichos circuitos acopladores multi-banda comprenden, preferentemente, elementos por choque de alta frecuencia L_{ch} .

82 183

83. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros directo no inductivo está formado por controladores, llaves MOSFET's y filtros pasa-bajos.

84. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia excita mediante señales desfasadas en 90° a bobinas de alta frecuencia ubicadas en cuadratura, y acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

85. Un elemento sensor según la reivindicación 84, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en 90° significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.

86. Un elemento sensor según la reivindicación 84, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra.

87. Un elemento sensor para la detección de compuestos, que tienen un grupo de núcleos de espines A y un grupo de núcleos de espines B, ambos capaces de resonar cuádrupolarmente, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 17 a 26, caracterizado porque dicho elemento

83
189

sensor comprende:

una bobina solenoidal que genera simultáneamente dichos primer y tercer campos magnéticos oscilantes H_1 ;

un transmisor que genera una señal excitatriz que genera dichos campos H_1 y H_2 ;

un par de diodos cruzados conectados a la salida de dicho transmisor;

un transformador balanceado-no balanceado o "balum" conectado a la salida de dicho par de diodos cruzados;

un circuito de acople y filtros para alta frecuencia conectado a la salida de dicho transformador balanceado-no balanceado;

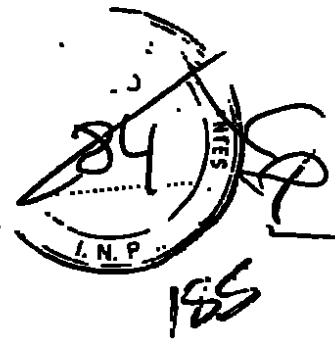
un conjunto receptor/digitalizador al que ingresa la señal por medio de una guía de cuarto de onda ($\lambda/4$) conectada entre dicho par de diodos cruzados y dicho transformador balanceado-no balanceado;

un generador pulsado de baja frecuencia, sincronizado con un generador de pulsos que genera la señal excitatriz para dicho campo H_2 ; y

un filtro pasa-bajos conectado a la salida de dicho generador pulsado.

88. Un elemento sensor según la reivindicación 87, caracterizado porque dicha bobina solenoidal posee espiras de ancho y de paso variables.

89. Un elemento sensor según la reivindicación 87, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia está constituido por una



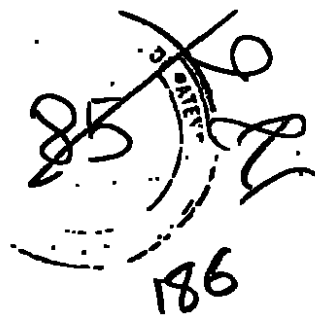
pluralidad de capacitores, siendo uno de ellos variable para permitir una sintonía en configuración de modo balanceado a la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A.

90. Un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones 27 a 89, caracterizado porque el compuesto a detectar y/o analizar es, preferentemente, una sustancia sólida amorfa o policristalina, como por ejemplo explosivos, alcaloides, o lo similar que están localizados en diferentes tipos de contenedores, en particular equipajes, envíos postales, o lo similar.

91. Una disposición para la detección de compuestos que presenten doble resonancia cuadrupolar nuclear o resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, caracterizado porque comprende una carcasa externa que rodea un túnel por donde es introducido el compuesto a detectar y/o analizar, por medio de una cinta transportadora que en su desplazamiento atraviesa un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 90.

92. Una disposición según la reivindicación 91, caracterizada porque está conectada a un espectrómetro, el que a su vez está conectado a una computadora de control.

93. Una disposición según la reivindicación 92, caracterizada porque dicha computadora de control controla todo el proceso de detección de manera de hacerlo totalmente automático, al mismo tiempo que colecta la señal de

A circular stamp with the word "BREVETÉ" inside, crossed out with a diagonal line. To the left of the stamp is the handwritten number "85", and below it is the handwritten number "186".

resonancia cuadrupolar nuclear ya digitalizada y comanda, por medio de controladores, distintos salidas de alarma e información.

94. Una disposición según la reivindicación 93, caracterizado porque dichas salidas de alarma e información comprenden una alarma silenciosa, una salida de audio, una salida visual a un monitor, una salida gráfica y/o un conjunto de luces.

RESUMEN

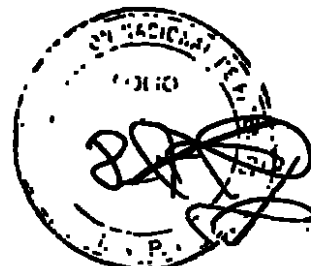
Un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A capaces de resonar cuadrupolarmente; y un grupo de núcleos de espines B, capaces de resonar magnéticamente, en donde dicho método comprende:

a) aplicar un primer campo magnético H_1 sobre dicho grupo de núcleos de espines A, oscilando dicho campo H_1 en la frecuencia de resonancia cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético H_0 el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante H_1 ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético H_2 que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dicho grupo de núcleos de espines B en dicho campo magnético H_0 ;

b) apagar dicho segundo campo magnético H_0 cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A es máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

c) digitalizar y sumar las señales detectadas mientras H_0 está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para H_1 ;

188



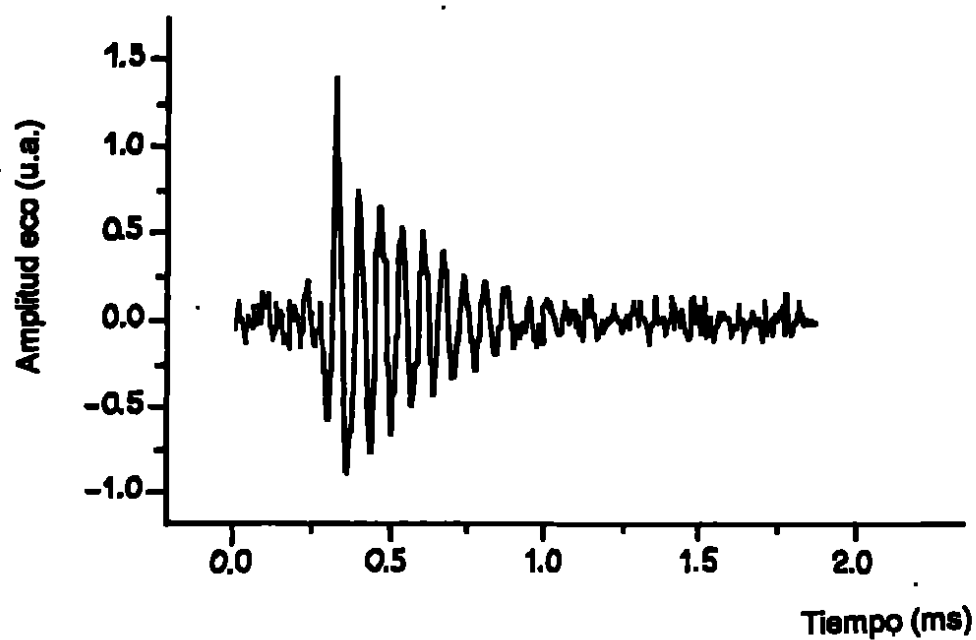
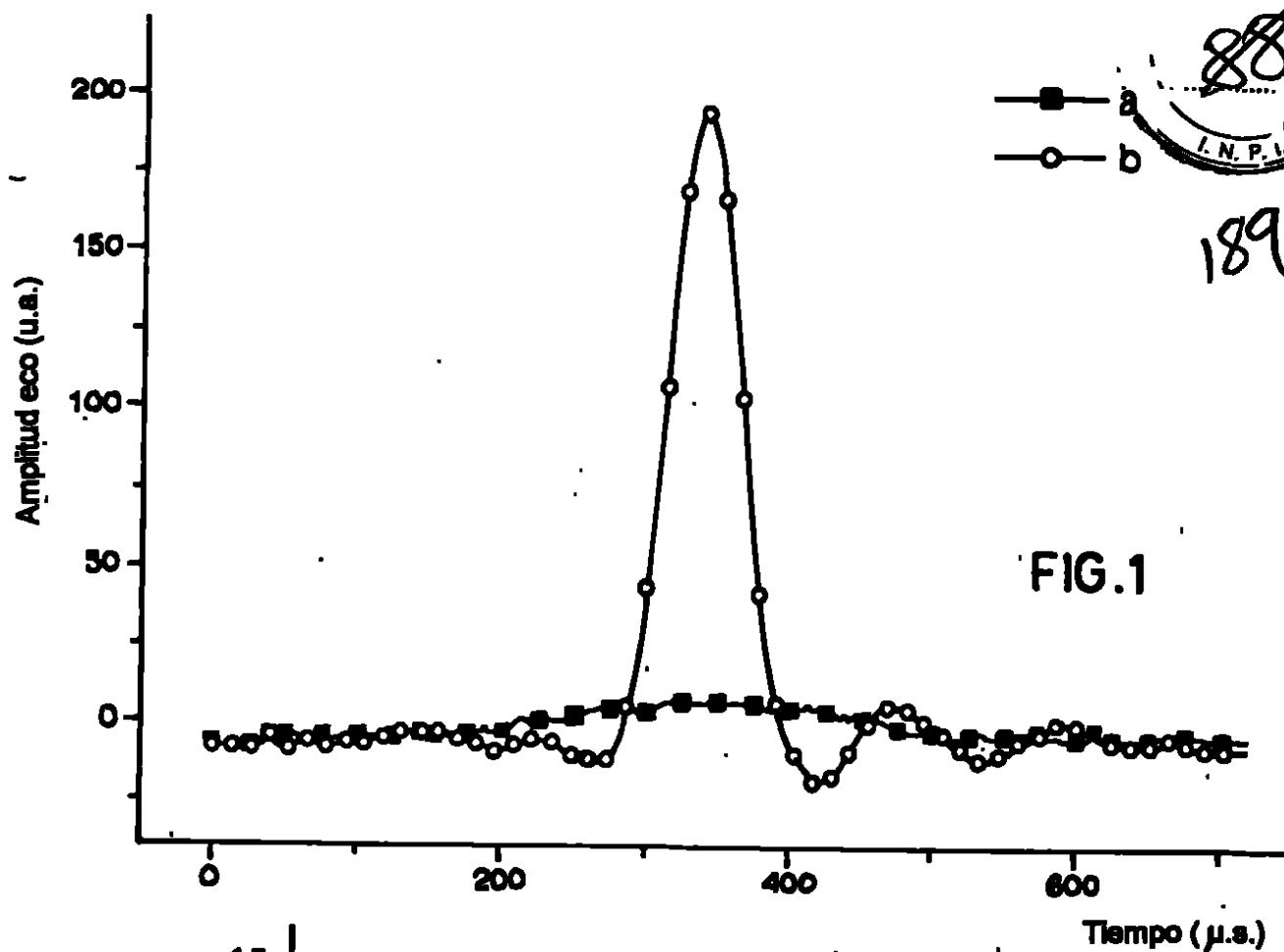
d) encender nuevamente el campo magnético H_0 , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e) repetir las etapas b) a d) hasta obtener la relación señal-ruido adecuada para detectar dicho compuesto; y

f) emitir una señal de alarma en el caso de detección positiva o proceder con la detección y/o análisis del siguiente compuesto en el caso de señal negativa.

Más específicamente, el método está relacionado con la detección y/o análisis de compuestos, particularmente explosivos, alcaloides, o lo similar, localizados en diferentes tipos de contenedores, en particular equipajes, envíos postales, o lo similar.

También se divulga un método para la detección y/o análisis de compuestos que presenten, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar, elementos sensores, y una disposición para la detección y/o análisis de compuestos que presenten, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar nuclear o resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear.



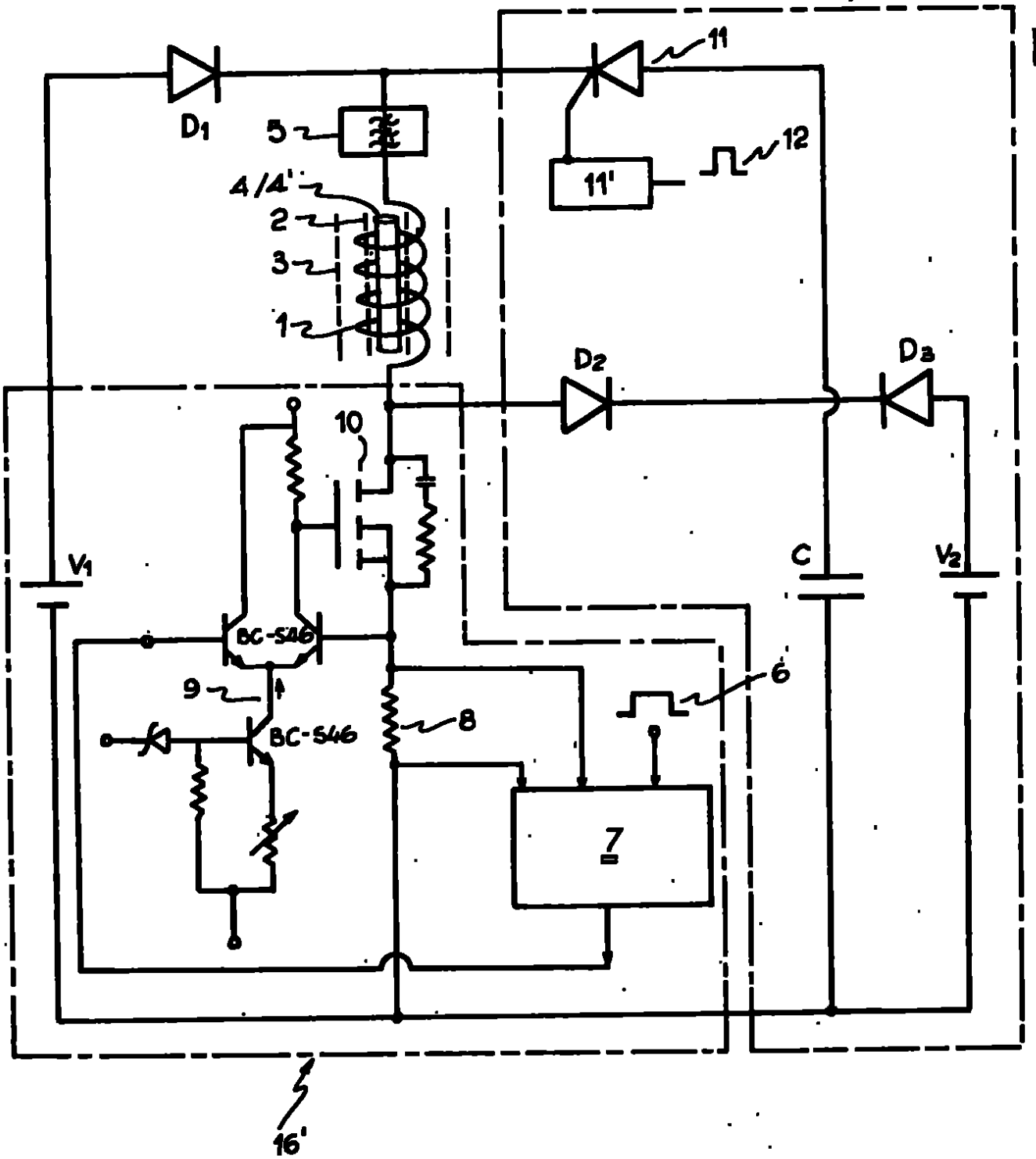


FIG. 3

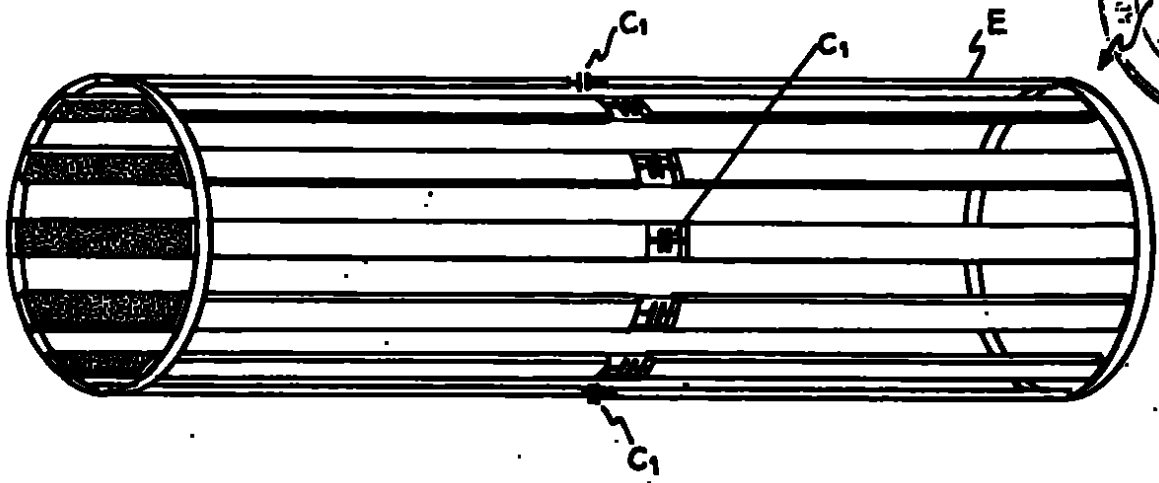


FIG. 4A

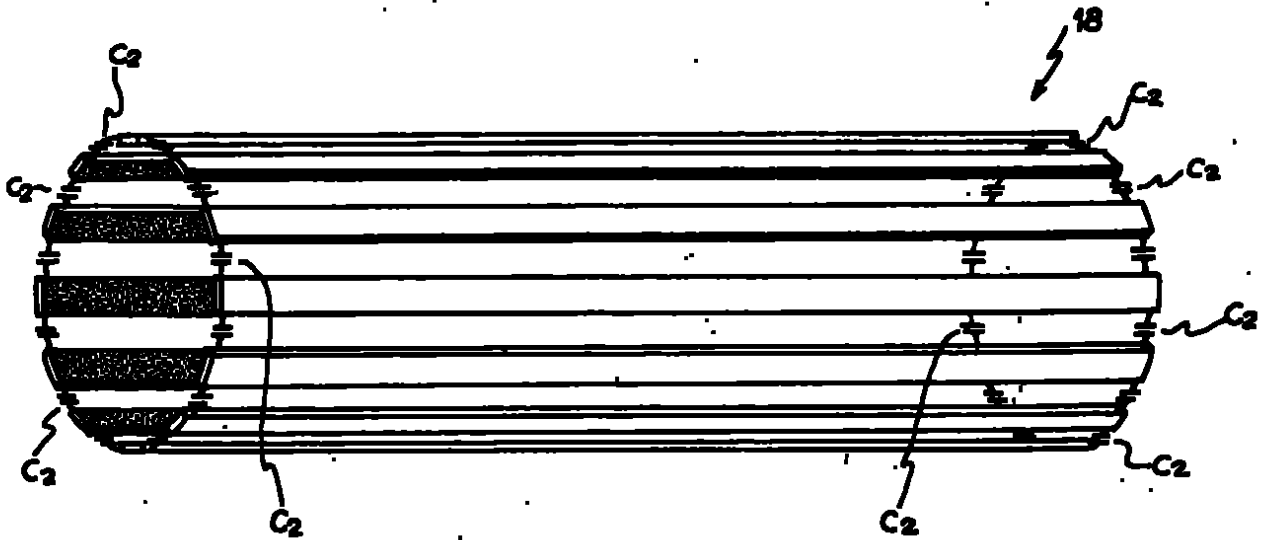


FIG. 4B

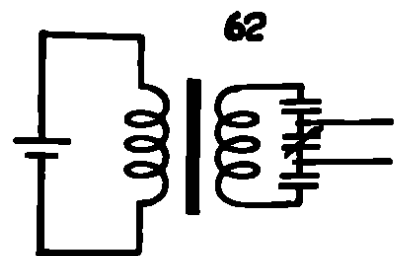
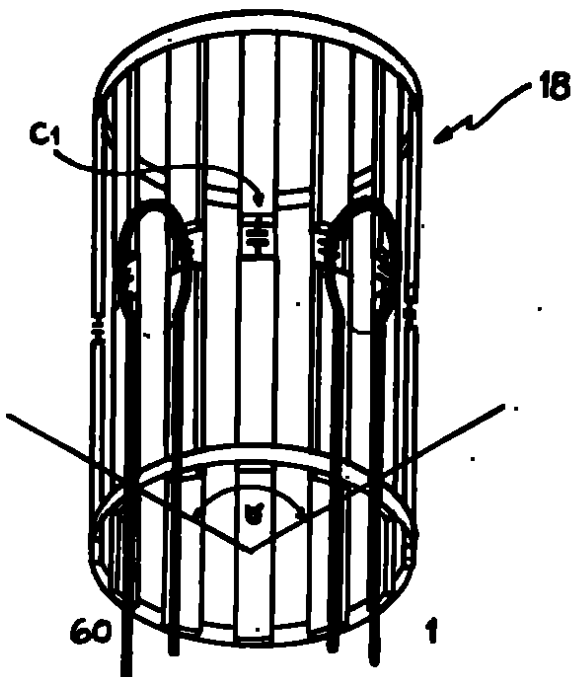


FIG. 4C

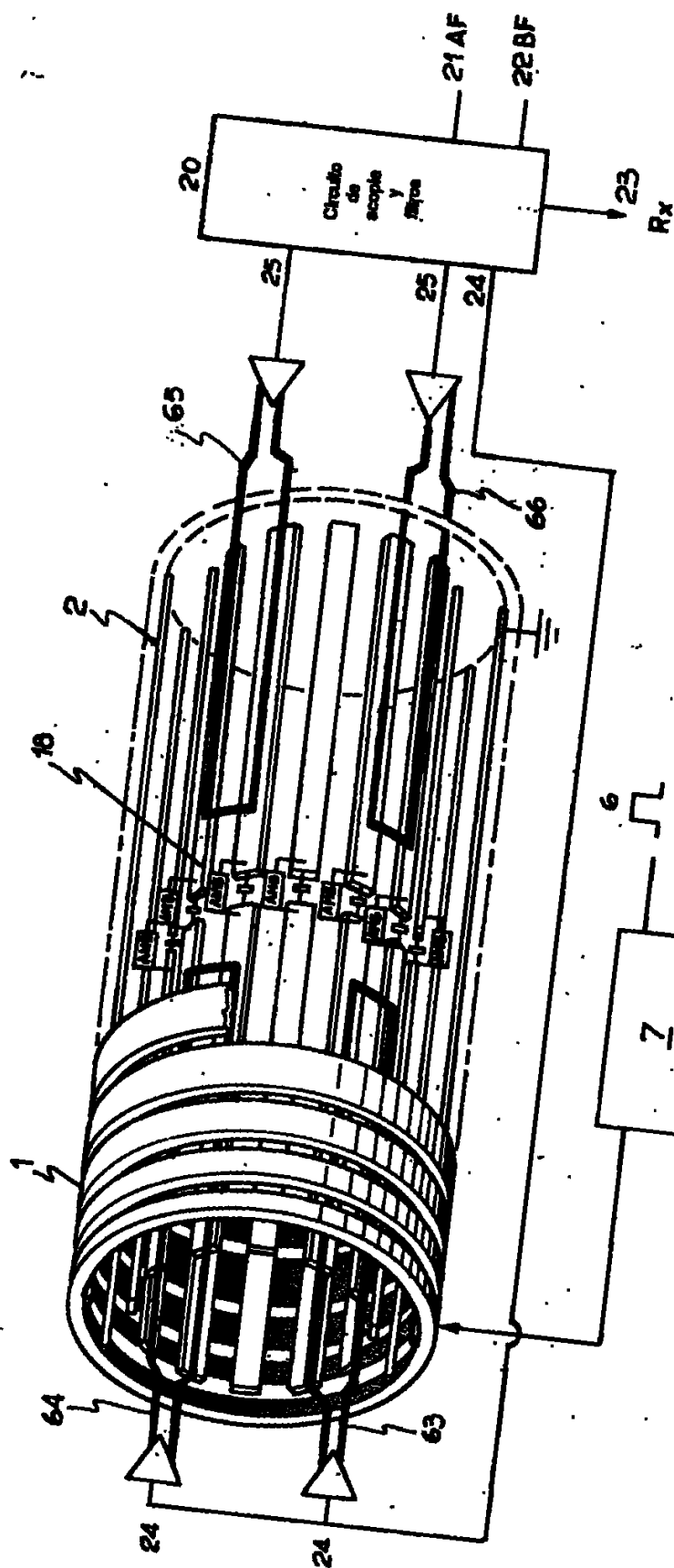
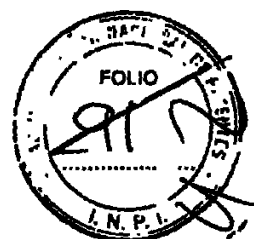
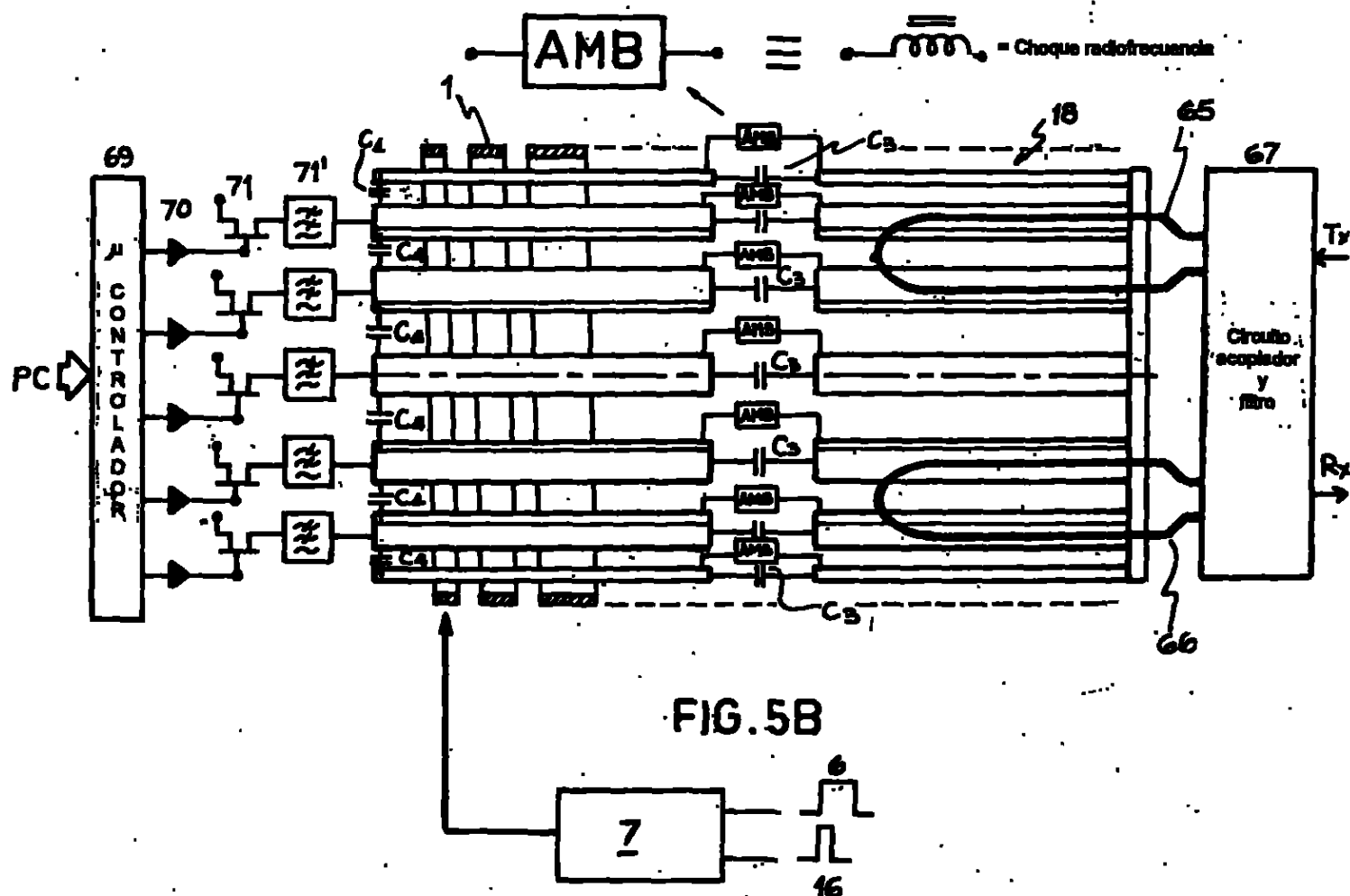


FIG.5A



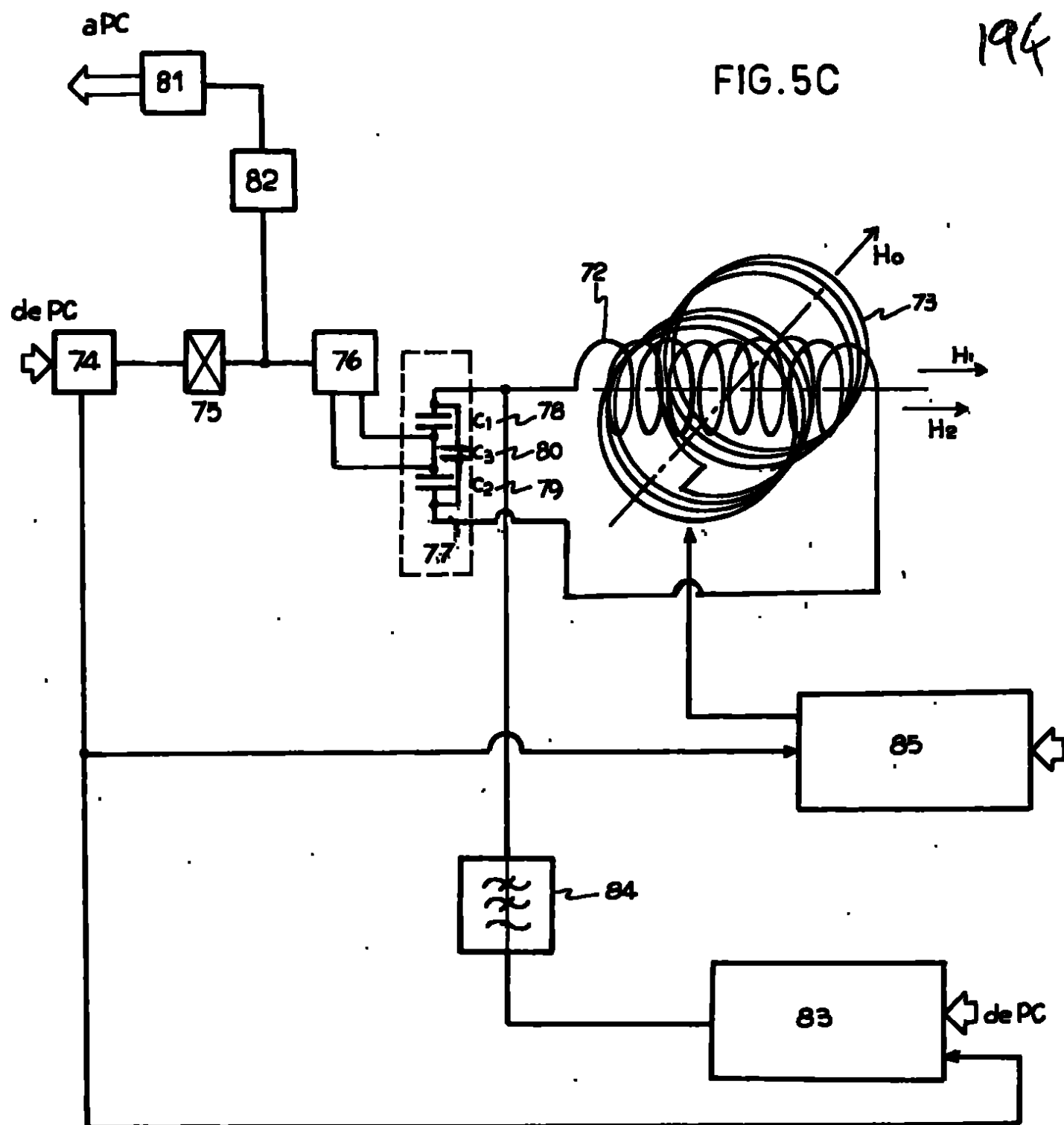
192





194

FIG. 5C



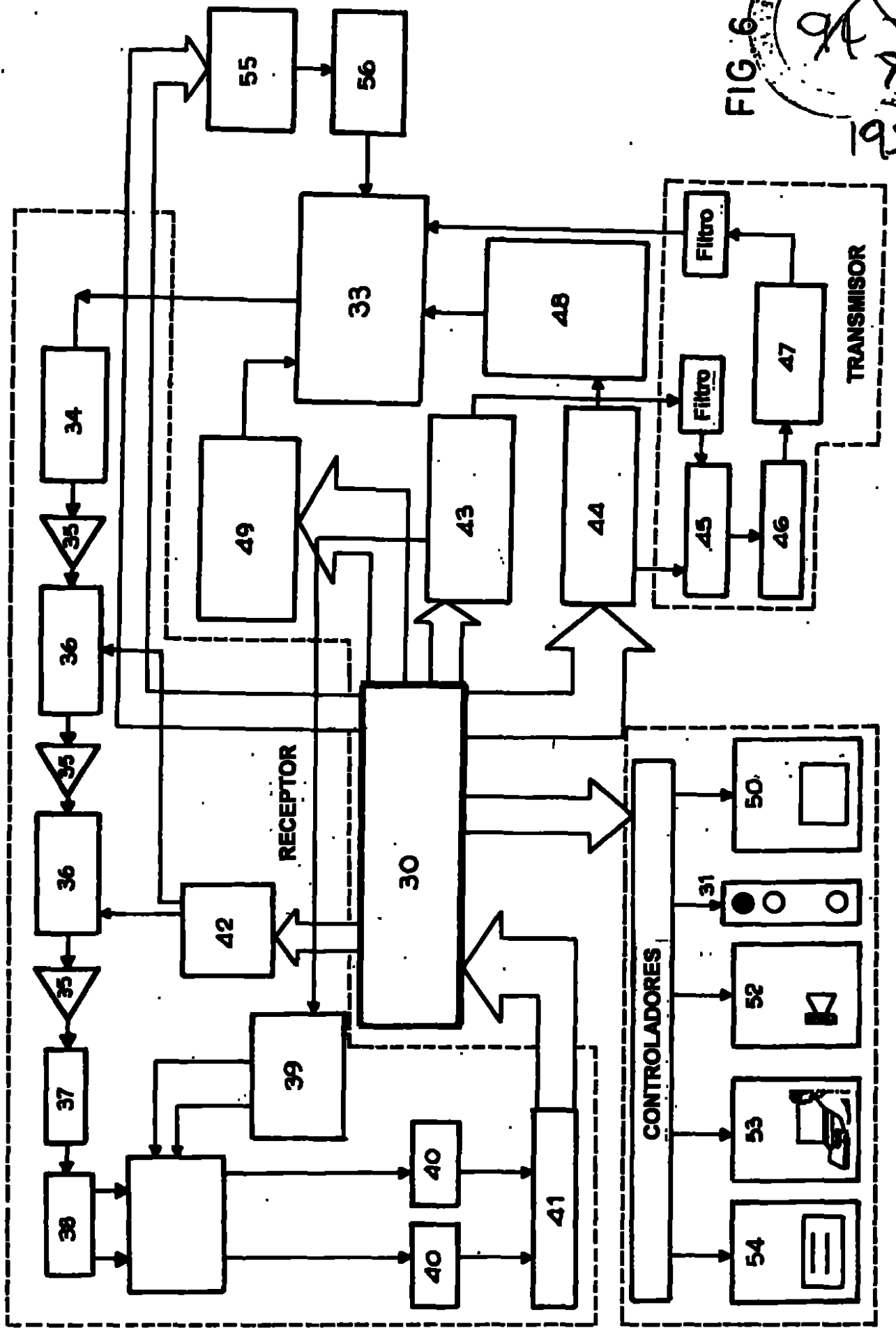


FIG. 6

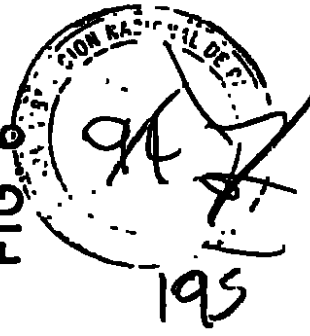
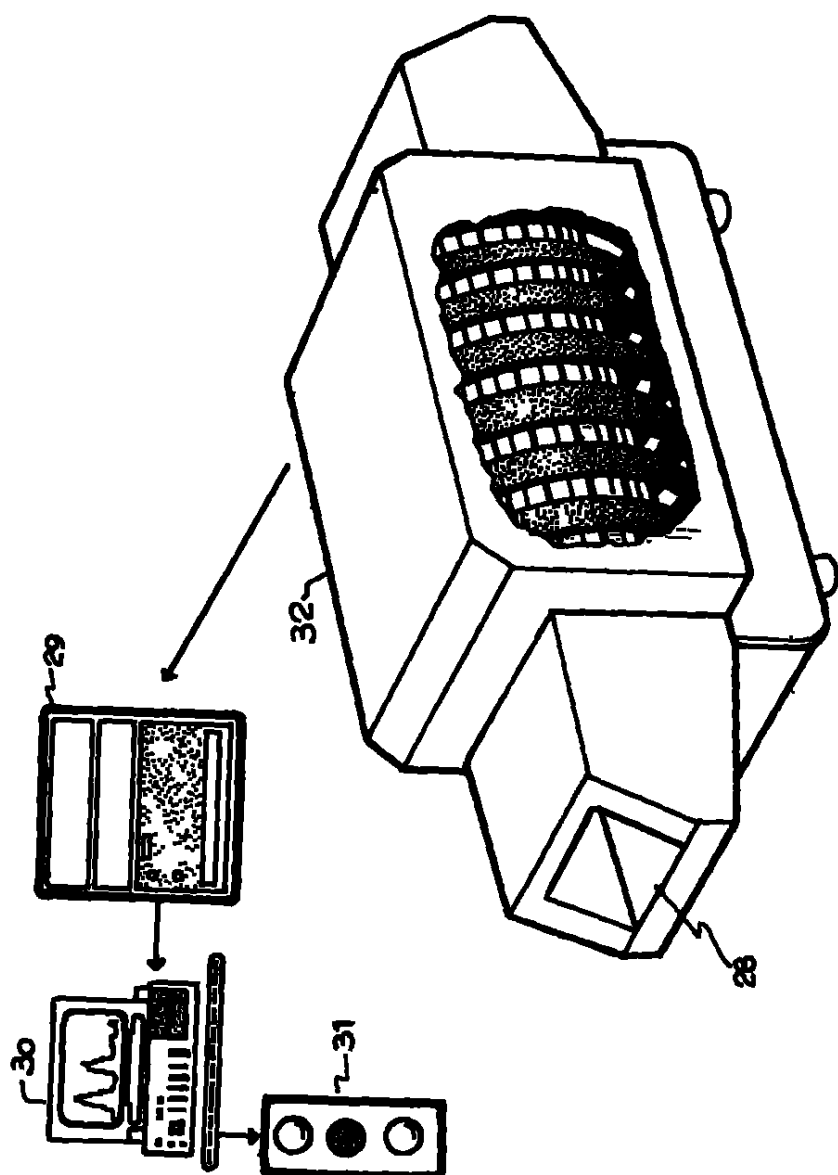


FIG. 7



LA PRESENTE DOCUMENTACION
CONSTA DE..95... PÁGS ES COPIA
FIEL DE LA QUE HAY EN LA
ADMINISTRACION NACIONAL DE
PATENTES.
BUENOS AIRES, 29/05/04.....-

197

DE ESCRIBANOS
PROVINCIA DE CORDOBA
Legalizaciones

Nº 783834

\$20

VALOR \$

Contr. Caja

Ma. Cecilia AS: 93985 Colombia. 913325

DOCUMENT OF ASSIGNMENT OF
PATENT APPLICATION

ASSIGNMENT

The Undersigned _____

Acting as _____

Of _____

With domicile in: _____

Hereby declares that it assigns all rights of ownership as well as all rights and privileges relating thereto without exception over the following Patent Application in Colombia:

To: _____

Domiciled in: _____

The assignor and the assignee sign this document as proof of their acceptance of the assignment.

Given and signed on the _____ day
of _____ of 20____.

Signature of Assignor

Signature of Assignee

LEGALIZATION BEFORE COLOMBIAN CONSUL
IS REQUIRED

DOCUMENTO DE TRASPAS DE
S LICITUD DE PATENTE

CESIÓN

El Suscrito Dr. Daniel J. Pusiol

En calidad de INVENTOR

de _____

con domicilio en: Avda. del Tajamar N° 255
Ciudad de Alta Gracia. (5186) Córdoba
ARGENTINA

declara por el presente documento que cede todos los derechos de propiedad que le correspondan, así como las prerrogativas, sin excepción alguna, sobre la siguiente Solicitud de Patente en Colombia:

Un método, elementos sensores y una
disposición para la detección y/o análisis
de compuestos que presenten,
simultáneamente, resonancia
cuadrupolar nuclear y resonancia
magnética nuclear o doble resonancia
cuadrupolar nuclear.

A: SPINLOCK S.R.L.

Domiciliada en: Avda. del Tajamar N° 255
Ciudad de Alta Gracia. (5186) Córdoba
ARGENTINA

El cedente y el cesionario firman este documento como prueba de su aceptación de la cesión.

Dado y firmado a los _____ días del mes de
_____ de 20____.

Firma del Cedente

Firma del Cesionario

NORA
SOCIO GERENTE
SPINLOCK S.R.L.

LEGALIZACIÓN ANTE CONSUL COLOMBIANO
ES REQUERIDA





ACTUACION NOTARIAL

DECRETO N° 3518/89



010002 0001898879-A



A 01898879



2 **ATTESTO:** Que la firma que antecede pertenece a Daniel José FUSIOL, de nacionalidad argentina, mayor de
3 edad, Documento Nacional de Identidad número diez millones doscientos cuarenta y nueve mil seiscientos
4 veintiocho (N° 10.249.728), CUIT/CUIL N° 20-10249728-8, casado, con domicilio en Av. Del Talamar N° 255, de la
5 ciudad de Alta Gracia, provincia de Córdoba; que dicha firma es auténtica, y que ha sido puesta en mi presencia,
6 doy fe.- ACTA NÚMERO 15 F° 5512 LIBRO DE INTERVENCIONES N° 1. Ciudad de Córdoba, trece días del
7 mes de mayo de 2004.

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

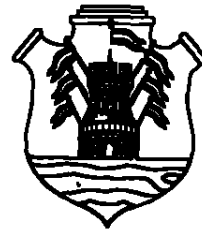
21

22

23

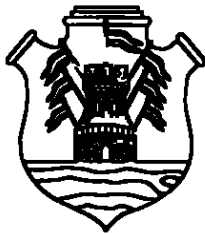
24

25



26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50





LEGALIZACION



010020 0000339761-W



A 0000339761

1 EL COLEGIO DE ESCRIBANOS DE LA PROVINCIA DE CORDOBA (República
2 Argentina) en ejercicio de las facultades conferidas por la legislación vigente, LEGALIZA
3 la firma y el sello del Escribano don Angela Victoria
4 Bouetta de Bini
5 obrantes en las fojas con la numeración notarial A 01898979 -

6 Este Colegio no se responsabiliza del contenido y forma del documento precedente.

CORDOBA 14 MAY 2004.



MARISA DEL VALLE TRUCCO DE BARETTA
Vocal Suplente
Honorable Consejo Directivo



APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. PAIS _____ ARGENTINA _____

El presente documento público

2. Ha sido firmado por *Manoel T. de Oliveira*

3. Quien actúa en calidad de *Abogado*

4. Lleva el sello/timbre de *Polifonia Ecuat*

Pava Brasil

5. En _____ BUENOS AIRES _____ 6. El día **20 MAY 2004**

7. Por _____ UNIDAD DE COORDINACION LEGALIZACIONES _____

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES, COMERCIO

INTERNACIONAL Y CULTO _____

Número: **85511**

Sello/Timbre: **825**



[Signature]
DR. DANIEL RAMON MAHURI
Unidad Coordinación Legalizaciones
Ministerio de Relaciones Exteriores
Corporación Internacional y Cultura

Brigard & Castro

BOGOTA - COLOMBIA

PODER

Yo (nosotros) SPINLOCK S.R.L.

domiciliado(s) en Avda. del Tamar N° 255, Ciudad de Alta Gracia, (5186) Córdoba, ARGENTINA

Nombro(amos) a: RAMIRO CASTRO DUQUE y/o CARLOS HUMBERTO PALACIO EASTMAN, de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, registros de marcas, diseños industriales, modelos de utilidad, depósitos de nombres comerciales y enseñanzas, registros de derechos de autor y contratos sobre los mismos, obtención de certificados de obtentor de variedades vegetales, así como sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio; elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como: oposiciones al registro de marcas; acciones de caducidad, cancelación y nulidad; acciones reivindicatorias, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos y observaciones a solicitudes de patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

A este efecto, lo(s) faculto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistirse a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros intereses), con todas las demás facultades legales necesarias.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistirse, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombro(amos) a: RAMIRO CASTRO DUQUE y/o CARLOS HUMBERTO PALACIO EASTMAN, domiciliado(s) en la Carrera 7 No. 16-58 Piso 9, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Otorgado y firmado en

hoy de de 200_

Firma

Nombre
Cargo

NORA A. TOZZI
SOCIO GERENTE
SPINLOCK S.R.L.

CER///



POWER OF ATTORNEY

I (We) SPINLOCK S.R.L.

domiciled in Avda. del Tamar N° 255, Ciudad de Alta Gracia, (5186) Córdoba, ARGENTINA

Hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or CARLOS HUMBERTO PALACIO EASTMAN, of Bogotá, Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special, ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, privileges of patents of invention, registration of trademarks, industrial designs and utility models; registration of commercial names and emblems, registration of copyright and contracts related thereto, certificates of obtainers of vegetable varieties, as well as extensions, renewals and recordal of assignments and changes of name and domicile related to the above; to prepare, prosecute and register licenses of any kind; to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse, and before any judge, corporation, public official or authority in judicial, administrative and police actions, such as: oppositions to the registration of trademarks; caducity, cancellation and nullity actions; claim actions derived from the obtaining or exploitation of licenses, action of unfair competition; penal demands, actions of indemnities for damages; claims or observations on patent applications, models, industrial designs and utility models; in the exercise of preventive measures; and in other actions or similar proceedings.

To that effect they hereby empowered to file applications, formulate descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, nullities, appeals and claims; to pay taxes, quotas and assessments prescribed by law, renounce or waive the rights granted or in the process of granting; to receive all kinds of documents and valuables, giving the respective release of receipt, and, in general, to take before said authorities the necessary steps to such effect, and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interest(s) with all the other necessary legal powers.

This power includes the faculty to ratify or confirm desist, settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or CARLOS HUMBERTO PALACIO EASTMAN, domiciled in Carrera 7 No. 16-58, Piso 9, my (our) attorney(s) in fact, with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

Granted and signed in

this

Signature

day



CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATE)

Hoy **trece** de **Mayo**
 personalmente compareció ante mí
Nor. Adriana Tozzi, D.N.I. 10.249.547
 a quien conozco, y de quien me consta que firmó el anterior
 documento, debidamente juramentado declaró y dijo que él
 es

Socio Gerente
 de **SPINLOCK S.R.L.**

On this **de 2004** day of **May** personally appeared before me

to me known, and known to me to be the person who
 signed the foregoing instrument who being by me duly
 sworn did depose and say that he (she) is the

of **SPINLOCK S.R.L.**

Sociedad legalmente constituida para un periodo de
 duración que aún no ha terminado; que el declarante está
 autorizado por dicha compañía para conferir este poder; que
 el sello estampado por él al pie de tal poder, en nombre y
 representación de la expresada compañía, es el sello oficial
 de ella; y que el objeto para el cual se confiere este
 instrumento está comprendido dentro del de la sociedad.

El suscrito Notario hace constar que tuvo a la vista las
 pruebas de la existencia de la sociedad.

Estado de **Ciudad de Córdoba, Argentina**
 con fecha **13 de Mayo de 2004.**

y que quien confiere el presente poder es su representante.

Which is legally constituted for a term not yet expired, that
 deponent is authorized by said Company to confer this
 Power of Attorney: that the seal affixed hereunto by the
 deponent in the name and on behalf of said Corporation is
 the corporate seal thereof; and that the purpose for which
 this instrument is granted is included within the corporate
 purpose of company.

The undersigned Notary Public attests that he has seen the
 documents that prove the existence of the company.

State of
 under date of

and that he (she) who grants the present power of attorney
 is its Representative.


 Notario Público (sello)



**CERTIFICADO NOTARIAL
 PERSONA NATURAL**

Public Notary (Seal)

**NOTARIAL CERTIFICATE
 NATURAL PERSON**

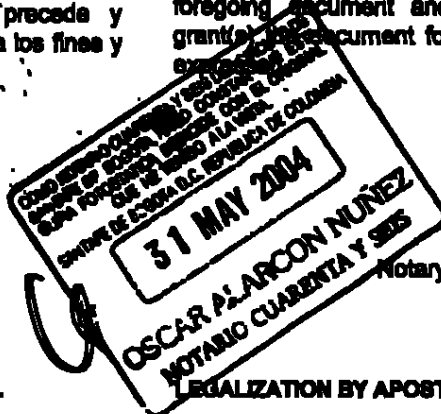
Hoy **de** **de**, compareció(eron) ante mí

On this **day** of **of** personally appeared before me

a quien (es) conozco y me consta que es(son) la(s)
 persona(s) firmante(s) del documento que preceda y
 quien(es) declara(n) que otorgan el mismo para los fines y
 propósitos que en él se expresan.

who is(are) known to me and who I attest executed the
 foregoing document and he (they) declared he (they)
 grant(s) the document for the uses and purposes therein
 expressed.

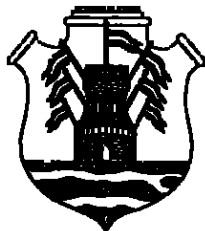
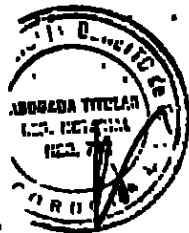
Notario Público (sello)



Notary Public (Seal)

LEGALIZACION -POR APOSTILLA ES REQUERIDA.

LEGALIZATION BY APOSTILLE IS REQUIRED.



ACTUACION NOTARIAL

DECRETO N° 3516/89



010002 0001898875-6

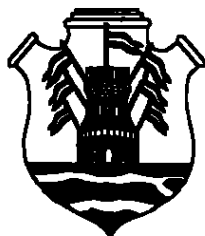


A 01898875

ATTESTO: Que la firma que antecede pertenece a Nora Adriana TOZZI, argentina, mayor de edad, Documento Nacional de Identidad diez millones doscientos cuarenta y nueve mil quinientos cuarenta y siete (10.249.547), CUIT/CUIL N° 27-10249547-8, casada, domiciliada en Av. Del Tamar 255 de la ciudad de Alta Gracia, provincia de Córdoba, en su calidad de Socia Gerente de "SPINLOCK S.R.L.", con domicilio en Av. Del Tamar 255, de la ciudad de Alta Gracia, provincia de Córdoba, República Argentina, inscrita en el Registro Público de Comercio, Protocolo de Contratos y Disoluciones en MATRICULA 5085-B de fecha 25 de abril de 2003 y posterior modificación inscrita en el mismo Protocolo y Registro en MATRICULA 5085-B1 de fecha 29 de setiembre de 2003, personería que acredita con la siguiente documentación, Contrato Social de fecha 10 de febrero de 2003 y Acta Social N° 2 del 25 de julio de 2003, que en original tengo a la vista, y de donde surgen facultades para el otorgamiento del presente acto, consta; que dicha firma es auténtica, y que ha sido puesta en mi presencia, doy fe.- ACTA N°15. F°35512. LIBRO DE INTERVENCIONES N.°6. Ciudad de Córdoba.
13 días del mes de Mayo de 2004.

[Handwritten signature]





LEGALIZACION



010020 0000339753-X



A 0000339753

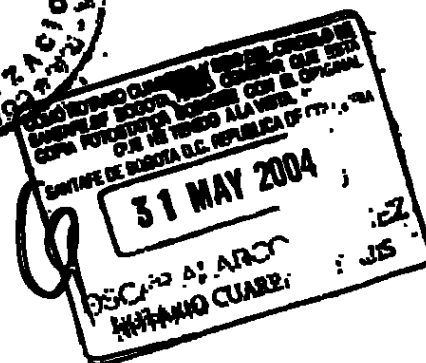
1 EL COLEGIO DE ESCRIBANOS DE LA PROVINCIA DE CORDOBA (República
2 Argentina) en ejercicio de las facultades conferidas por la legislación vigente, LEGALIZA
3 la firma y el sello del Escribano don Angela Victoria
4 Bonetto de Bini
5 presentes en las fojas con la numeración notarial A01898875 -

6 Este Colegio no se responsabiliza del contenido y forma del documento precedente.

7 CORDOBA 14 MAY 2004

8 Interim

9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
MARISA DEL VALLE TRUCCO DE BARETTA
Vocal Suplente
Honorable Consejo Directivo



(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

El presente documento público

3. Quien actúa en calidad de Kob

Pava Gualma

7. Por UNIDAD DE COORDINACION LEGALIZACIONES

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES, COMERCIO

INTERNACIONAL Y CULTO

Pajo al Numero: 25512

Sello / Timbre: 30



DR. DANIEL RAMON MARIURI
Unidad Coordinación Legalización
Ministerio de Relaciones Exteriores
Coordinación Internacional y Asesoría



REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	INDICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA	()	()
INCOMPLETA	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL	()	()
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA	()	()
INCOMPLETA	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO	()	()
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA	()	()
INCOMPLETA	()	()

Firma Responsable:

Fecha:

Folio 205

2020
Bogotá DC

Doctor(a)
RAMIRO CASTRO DUQUE
Apoderado(a)

REFERENCIA:	Radicación No.	03-51043
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	978
	Folios	001

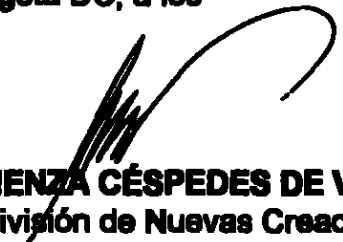
Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

De acuerdo con lo previsto por el artículo 40 de la Decisión 486/00, la publicación en este caso se hará a partir del día 1 de diciembre de 2005.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC, a los

7 de julio de 2004


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 350 5220
E-mail: Info@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia