

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 456**

51 Int. Cl.:

**G01J 3/42** (2006.01)

**G01J 3/08** (2006.01)

**G01N 21/39** (2006.01)

**G01N 21/27** (2006.01)

**G01N 21/35** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2008 PCT/GB2008/000539**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2009 WO09101374**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2008 E 08709427 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2247929**

54 Título: **Espectrómetro infrarrojo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.01.2017**

73 Titular/es:

**THE SCIENCE AND TECHNOLOGY FACILITIES  
COUNCIL (100.0%)  
Harwell Innovation Campus Rutherford Appleton  
Laboratory Chilton  
Didcot, Oxon OX11 0QX, GB**

72 Inventor/es:

**WEIDMANN, DAMIEN**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 597 456 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Espectrómetro infrarrojo

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un espectrómetro infrarrojo, IR, y en particular a un espectrómetro IR láser ajustable.

10 La presente invención se refiere también a un método para la determinación de la relación isotópica.

**Antecedentes de la invención**

15 La concentración de isotómero estable y las mediciones de flujo se han convertido en una técnica fundamental en muchos campos científicos. Hasta la fecha, la espectrometría de masas (EM) había sido la técnica preferida para realizar análisis de isótopos. Para cualquier aplicación que requiera mediciones en tiempo real, datos de alta frecuencia, y/o medidas auxiliares de campo, la EM adolece de inconvenientes: toma de muestra y preparación tediosa, dificultad de análisis en tiempo real. Adicionalmente, la EM no resuelve las pequeñas diferencias de masa especialmente bien. El uso de la EM está limitada a un laboratorio exclusivo y, por tanto, las aplicaciones de campo son difíciles. Existe creciente necesidad de superar estos inconvenientes y se buscan alternativas para determinar con mucha precisión (~0,1‰) la relación isotópica tanto en el sector académico como el industrial. Las aplicaciones abarcan estudios en la atmósfera, geología, ecología, investigación médica, exploración planetaria, ciencia de la combustión, química analítica fundamental, y control de calidad en industria alimentaria.

25 Por lo tanto, existe la necesidad de un método y equipo para proporcionar mediciones de la concentración de isotómeros y de relación de alta precisión sin los inconvenientes anteriores.

30 Una tesis doctoral de Michael Haisch (Heinrich Heine University de Dusseldorf, 1995) describe un espectrómetro que incluye una fuente de luz para generar un primer haz y un segundo haz. El primer haz se hace pasar a través de una primera celda de muestra y el segundo haz se hace pasar a través de una segunda celda de muestra. A continuación, los haces se pasan por un conmutador, de tal forma que el primer y el segundo haz inciden alternativamente en un detector.

35 El documento JP 2003-14631 describe un espectrómetro que tiene una fuente de luz, donde el haz procedente de la fuente de luz se divide. La primera porción del haz dividido incide sobre la celda de muestra, y la segunda porción del haz dividido sigue una trayectoria que evita la celda de muestra. El conmutador hace que la primera y la segunda porciones de los haces inciden alternativamente en un detector.

**Sumario de la invención**

40 En general, la presente invención proporciona un método y aparato para detectar, mediante espectroscopia de absorción, una relación isotópica de una muestra, haciendo pasar un primer y un segundo haz láser de diferentes frecuencias a través de la muestra. En un ejemplo particular, esto se puede aplicar a la determinación de  $^{12}\text{CO}_2$ : $^{13}\text{CO}_2$  o similar. En un primer aspecto de la invención, hay un espectrómetro infrarrojo, IR, de acuerdo con la reivindicación 1.

45 Normalmente, se utilizan dos celdas de absorción de IR, una primera que contiene un gas de referencia con una relación isotópica conocida y conteniendo la segunda contiene una muestra con una relación isotópica desconocida.

50 Un entrelazador, interruptor o conmutador de reflexión se utiliza de tal forma que se realiza un barrido de las frecuencias del láser, la absorción de la celda de muestra y de la celda de referencia se detectan de forma alternante. Esto garantiza que el aparato está continuamente calibrado y rechaza el ruido de fondo cuando se utiliza la detección con sensibilidad de fase.

55 Preferentemente, la velocidad a la que se detectan de forma alternativa la celda de muestra y la celda de referencia es más rápida que varios cientos de Hz e incluso más preferentemente, superior a 1 KHz. Esto mejora la relación entre señal y ruido del sistema. Se puede realizar el barrido de la longitud de onda de los láseres de forma sincronizada con esta frecuencia de detección alternante. Por ejemplo, el intervalo completo (o un intervalo de longitudes de onda entre bandas de absorción específicas de la muestra y la referencia) de longitudes de onda laser se puede barrer en cada ciclo de detección. La detección con sensibilidad de fase se puede utilizar para mantener esta sincronización.

65 De acuerdo con un ejemplo, se proporciona un método para seleccionar una pareja de líneas espectroscópicas isotópicas de una muestra adecuada para su uso en la determinación de una relación isotópica que comprende la etapa de: (a) seleccionar una pareja de líneas espectroscópicas isotópicas de intensidades similares de tal forma

que se selecciona una pareja de líneas espectroscópicas isotópicas adecuada.

5 Preferentemente, el método comprende además la etapa de: (b) comparar las características térmicas de dicha pareja de líneas espectroscópicas isotópicas y rechazar dicha pareja si las características térmicas son significativamente diferentes.

De manera ventajosa, se considera que las características térmicas son significativamente diferentes si la intensidad o la longitud de onda de la línea varían significativamente con la temperatura.

10 Preferentemente, las líneas espectroscópicas isotópicas están bastante separadas entre sí.

Preferentemente, la muestra se selecciona entre el grupo que consiste de  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ ;  $\text{C}^{16}\text{O}_2/^{16}\text{OC}^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ ,  $^{12}\text{CH}_4/^{12}\text{CDH}_3$ ,  $^{14}\text{N}_2\text{O}/^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ .

15 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método para detectar una relación isotópica de una muestra de acuerdo con la invención 12. En un ejemplo ilustrativo, que no forma parte de la invención reivindicada, existe un método que comprende las etapas de (a) hacer pasar un primer haz láser y un segundo haz láser de diferentes frecuencias a través de una muestra; y (b) detectar la absorción óptica debida a la muestra de tal forma que se midan una primera línea de absorción y una segunda línea de absorción.

20 De acuerdo con un ejemplo ilustrativo adicional, se proporciona un método para detectar una relación isotópica de una muestra midiendo las intensidades relativas de al menos una de las siguientes parejas de líneas de absorción:  $3601,4210\text{ cm}^{-1} / 2294,4811\text{ cm}^{-1}$ ,  $3599,7027\text{ cm}^{-1} / 2295,8456\text{ cm}^{-1}$  y  $3597,9626\text{ cm}^{-1} / 2297,1862\text{ cm}^{-1}$ .

25 En las reivindicaciones adjuntas se describen detalles adicionales de la presente invención.

### Breve descripción de las figuras

30 La presente invención se puede llevar a la práctica de numerosas maneras y a continuación se describirá una realización solamente a modo de ejemplo y con referencia a los dibujos adjuntos, donde:

la Fig. 1 muestra un diagrama esquemático de un espectrómetro láser IR de acuerdo con una primera realización la presente invención, proporcionada a modo de ejemplo solamente;

35 la Fig. 2 muestra una línea temporal de los datos adquiridos con el espectrómetro láser IR de la Fig. 1;

la Fig. 3 muestra un diagrama de flujo de un método de adquisición de datos con el espectrómetro láser IR de la Fig. 1;

40 la Fig. 4 muestra un espectrómetro láser IR de acuerdo con un ejemplo ilustrativo, que no forma parte de la invención reivindicada y que se proporciona solamente a modo de ejemplo;

la Fig. 5 muestra un conjunto de gráficas que representan parejas de líneas espectrales adecuadas a investigar mediante el espectrómetro láser IR de la Fig. 1 o la Fig. 4;

45 la Fig. 6a muestra un gráfico que ilustra la detección con sensibilidad de fase convencional en un espectroscopio ajustable que utiliza un conmutador; y

la Fig. 6b muestra un gráfico que ilustra la señal obtenida usando el espectrómetro láser IR de la Fig. 1.

50

### Descripción detallada de una realización

El inventor de la presente invención ha descrito las mediciones de la relación isotopomérica del carbono en "Carbon isotopomers measurement using mid-IR tunable laser sources" Damien Weidmann, et al, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, Vol. 41, N° 4, diciembre de 2005, pp 293-302 (DOI: 10.1080/10256010500384325).

55

Las técnicas de espectroscopia de absorción, que utilizan fuentes de láser infrarrojo, ofrecen mejoras sobre la EM. Una región espectral útil para la espectroscopia de absorción se conoce como la región de "huella dactilar" que se encuentra en el intervalo del infrarrojo intermedio (2-25 mm), donde la mayoría de moléculas presentan intensas vibraciones de transición.

60

Como ejemplo, la identificación y medición de gases liberados por los volcanes proporcionan información sobre las fuentes magnéticas y de esta forma facilitan la interpretación del comportamiento del volcán y la predicción de erupciones. Así como la información en tiempo real de las concentraciones de gases traza en emisiones volcánicas, las mediciones de las relaciones isotópicas incluídas las del carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre proporcionar información adicional relativa a las fuentes de gas y sus antecedentes geoquímicos. Los isotopómeros

65

estables del carbono, especialmente  $^{12}\text{CO}_2$  y  $^{13}\text{CO}_2$ , son de particular interés. El dióxido de carbono es, típicamente, el gas más abundante liberado por los volcanes, después del  $\text{H}_2\text{O}$ . El seguimiento del  $^{13/12}\text{CO}_2$  se puede utilizar como trazador para discriminar las fuentes que contribuyen a las emisiones de  $\text{CO}_2$  observadas.

5 La Fig. 1 muestra un diagrama esquemático de un espectrómetro IR 10 de acuerdo con una primera realización la presente invención.

10 El diodo láser DL es un láser de antimonio de temperatura ajustable que opera a aproximadamente  $3601\text{ cm}^{-1}$ . El láser en cascada Quantum QCL es un láser de temperatura ajustable que opera a aproximadamente  $2294\text{ cm}^{-1}$ . El espejo parabólico descentrado OAPM1 colima el haz procedente del QCL y este haz colimado se combina con el haz procedente del DL mediante un espejo dicróico DM1.

15 El haz combinado se divide a continuación en dos trayectorias ópticas mediante un divisor de haz BS antes de que cada porción del haz penetre en una celda de absorción de doble canal que proporciona el volumen de interacción entre el láser y la muestra. El espejo M1 dirige uno de los haces divididos al canal 20, mientras que la porción que atraviesa el divisor de haz entra directamente en el canal 30. Los haces se pueden dividir en 50:50 o con cualquier otra relación. El canal 20 contiene una muestra de referencia de composición conocida y el canal 30 contiene una muestra en investigación. Por ejemplo, el canal 20 puede contener una mezcla de  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  de proporción conocida y el canal 30 puede incluir una mezcla de  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  de proporción desconocida. La presión, caudal y temperatura de la muestra y la referencia se pueden controlar y vigilar durante las mediciones de la absorción.

20 Como dos longitudes de onda sondan cada canal de celda, el sistema realiza mediciones de cuatro canales espectroscópicos.

25 El detector 1 y el detector 2 detectan la luz láser transmitida originada en los DL y QCL, respectivamente. Cada uno del detector 1 y el detector 2 son respectivamente sensibles a las longitudes de onda suministradas por los láseres DL y QCL. El espejo dicróico DM2 separa el haz combinado que garantiza que el detector 1 recibe luz procedente del DL y el detector 2 recibe luz procedente del QCL. Los espejos parabólicos descentrados QAPM1 y QAPM2 enfocan los haces colimados sobre los detectores 1 y 2 respectivamente.

30 A la salida de la celda de absorción de doble canal un conmutador de 10 KHz 40 con paletas reflectantes tiene el papel de entrelazador. El espejo M2 dirige la salida de canal 20 hacia las paletas del conmutador. Cuando el conmutador 40 muestra una abertura 50 hacia la salida de la celda de absorción de doble canal, la salida del canal 20 (referencia) atraviesa directamente y no se dirige hacia los dos detectores. Sin embargo, la salida desde el canal 30 (muestra) también pasa directa por el conmutador y se dirige a los dos detectores.

35 Cuando el conmutador 40 muestra una paleta reflectante hacia la salida de la celda de absorción dual, la salida del canal 30 se bloquea por la parte posterior del espejo y la salida del canal 20 (referencia) se dirige a los dos detectores. De esta forma, los detectores 1 y 2 reciben secuencialmente la radiación IR transmitida por cada uno de los canales 20, 30 a su vez. Una unidad de adquisición recoge y almacena los datos de cada uno de los dos detectores. La unidad de adquisición puede estar conectada, a su vez, a un sistema informático para gestión y almacenamiento de datos. Alternativamente, el propio sistema informático puede actuar como unidad de adquisición.

45 Cada uno de los láseres DL y QCL es ajustable para una gama de longitudes de onda. El control de DL controla la longitud de onda de salida del diodo láser DL. El control de QCL controla la longitud de onda de salida del láser QCL. Las longitudes de onda de cada láser se detectan en un intervalo completo para obtener un espectro de absorción de la referencia y de la muestra cuya intensidad se mide con los dos detectores. El ajuste de cada láser se sincroniza de tal forma que se produce un cambio de intensidad brusco después de cada ciclo (abierto, paleta reflectora) del conmutador. Como alternativa, en lugar de un cambio brusco, se puede realizar un cambio suave continuo de la longitud de onda.

El muestreo alternante de la celda de referencia 20 y de la celda de muestra 30 proporciona una calibración eficaz incorporada.

55 La Fig. 6a muestra una ilustración esquemática que ilustra la detección con sensibilidad de fase convencional en un espectroscopio ajustable que utiliza un conmutador. La amplitud de la señal pico a pico es  $S_0$  y solamente una pequeña variación  $dS$  de esta amplitud contiene información útil.

60 La Fig. 6b muestra una ilustración esquemática de la señal obtenida a partir de la presente invención con un conmutador reflectante. La amplitud de la señal pico a pico es  $dS$ . Los niveles de CA de la amplificación pueden ser mucho más altos ya que solamente se vigila la variación. Otros parámetros de deriva se cancelan mediante una técnica de este tipo con detección sensible a fases.

65 La Fig. 2 muestra la línea temporal que muestra la sincronización entre el ajuste láser de cada láser (que tiene la longitud de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , respectivamente) y el estado del conmutador, es decir, cuál de la celda 20 (referencia) o 30 (muestra) se va a medir con los detectores 1 y 2. Destacar que cada longitud de onda láser cambia al mismo tiempo

una vez que se ha completado un ciclo de referencia/muestra. No es necesario que la longitud de onda de cada láser cambie a la misma velocidad. Como alternativa, se puede producir a lo largo de todo el ciclo una variación lenta de la longitud de onda.

5 La relación isotópica se suele expresar en términos del valor delta definido por la ecuación 1:

$$\delta = \left( \frac{R_x}{R_s} - 1 \right) \times 1000$$

Ecuación 1

10 donde  $R_x$  denota la relación entre el isótopo más pesado y el más ligero en una muestra a medir, y  $R_s$  se refiere a la relación de una muestra de referencia calibrada. Las unidades son "por mil" o ‰.

La Fig. 3 muestra un diagrama de flujo de un método para obtener un valor delta relativo,  $\delta_{rel}$  de una muestra de  $CO_2$ . En este caso:

$$\delta_{rel} = \frac{P_{13}}{P_{S12}} - 1$$

15

Ecuación 2

La Fig. 4 muestra un espectrómetro 200 bicanal basado en QCL que se proporciona como un ejemplo ilustrativo exclusivamente, y no es una realización de la invención reivindicada. Este espectrómetro bicanal permite mediciones de isotopómeros a realizar según determinadas parejas de líneas espectroscópicas, pero tiene una funcionalidad limitada cuando se compara con el espectrómetro 10 de la Fig. 1. Las líneas diana identificadas mediante este sensor se pueden encontrar a  $2311,105566 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{12}CO_2$ , v3) y a  $2311,398738 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{13}CO_2$ , v3), respectivamente. Con esta selección, las mediciones de  $\delta^{13}C$  son insensibles a las variaciones de temperatura del gas. Sin embargo, las intensidades de línea difieren en un factor de aproximadamente 100, y por tanto se requiere una celda de absorción de doble longitud de trayectoria. El sensor ya se ha descrito en "Development of a compact quantum cascade laser spectrometer for field measurements of CO2 isotopes", Appl. Phys. B, 80, pp 255-260 (2005), que se ha incorporado por referencia al presente documento. La fuente espectroscópica es un láser QC DFB pulsado enfriado termoeléctricamente excitados por impulsos de corriente de 25 ns. Una celda de absorción 110 de doble longitud de trayectoria es una celda Herriott modificada para incorporar una longitud adicional corta. Tras salir de las celdas, los dos haces se dirigen a dos detectores HgCdZnTe enfriados termoeléctricamente. El subsistema óptico completo está introducido en una carcasa Delrin precintada y purgada con nitrógeno seco para evitar la contaminación del  $CO_2$  atmosférico o por gases corrosivos. La electrónica del sensor asociado se encuentra debajo de la plataforma óptica. Un subsistema de control de gas alterna entre el flujo de muestra y gases de calibración hacia el interior de la celda de absorción que está conectada con el instrumento. Se descubrió que la longitud de onda de funcionamiento del QCL obtenido para este sistema estaba  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$  separado de las frecuencias seleccionadas. Asimismo, una corriente de umbral inusualmente alta (9 A) evitó el uso de una rampa de corriente subumbral rápida ( $\sim 400 \text{ Hz}$ ) para ajustar rápidamente la longitud de onda del láser. Una línea de  $^{12}CO_2$  a  $2320,7501 \text{ cm}^{-1}$  y una línea de  $^{16}O^{12}C^{18}O$  a  $2320,4599 \text{ cm}^{-1}$  se pueden dirigir mediante este dispositivo. La relación de intensidad de estas líneas es de  $\sim 20$ . La precisión extrapolada de  $\delta^{13}C$  es  $\sim 1 \text{ ‰}$ . Como se utiliza solamente una fuente de luz láser en el espectrómetro 200, solamente se pueden investigar líneas de absorción próximas. Adicionalmente, el uso de una sola celda requiere una calibración de referencia independiente una vez se ha purgado la muestra.

Antes de realizar las medidas espectroscópicas, se debe identificar una pareja adecuada de líneas de absorción espectroscópicas. Para evitar la necesidad de diferentes longitudes de trayectoria dentro de las celdas de absorción (tal como se utiliza en el espectrómetro 200), se pueden seleccionar líneas de intensidad similar. Como esta técnica se basa en la medición de las intensidades absolutas de las líneas de absorción, el requisito principal es evitar líneas que se comportan de forma diferente frente a los cambios de temperatura. Idealmente, la variación relativa en la intensidad de cada línea de una pareja cuando la temperatura varía será la misma. Con los espectrómetros de láser único, la selección de líneas se limita a líneas muy cercanas entre sí. Esto ocasiona dificultades para resolver las líneas y generalmente da como resultado importantes diferencias en las intensidades absolutas de las líneas. Sin embargo, con la disponibilidad de sistemas de láseres dobles se pueden usar líneas muy separadas en términos de longitud de onda como pareja.

Un método de selección de líneas, que consiste en seleccionar las líneas de absorción óptimas para los dos isotopómeros en estudio, implica la consideración de varios problemas.

Se deben tener en cuenta las intensidades de las líneas. Idealmente, se considerarían intensidades similares, para que se pudiera utilizar la misma celda (es decir, la misma longitud de trayectoria), y limitar las posibles no linealidades del sistema de detección. Las intensidades de línea también deben ser lo suficientemente altas como para garantizar la mejor sensibilidad del sensor y permitir el uso de una celda de absorción compacta. La estabilidad

de los requisitos de temperatura depende de la distribución de Boltzmann de las dos transiciones isotópicas respectivas. Una evolución similar de las dos intensidades de línea con la temperatura es importante para limitar la sensibilidad a las fluctuaciones de temperatura. Esta condición se expresa por la ecuación 3:

$$\Delta T \cdot \Delta E = \Delta \delta \cdot k \cdot T^2$$

Ecuación 3

donde  $\Delta \delta$  es la precisión de la diana respecto a  $\delta$ ,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $\Delta E$  la diferencia de energía entre los niveles inferiores de las dos transiciones y  $\Delta T$  la variación de temperatura. De este modo, en términos de parámetros espectroscópicos para obtener la insensibilidad a la temperatura, los niveles inferiores de energía deben ser idénticos.

El potencial espectral y las interferencias por colisión de otras especies se deben tener en cuenta. En particular, es importante evitar la interferencia debida al vapor de agua. Se prefieren líneas bien aisladas, que facilitan la recuperación de la concentración. Otros parámetros pueden depender de la fuente espectroscópica utilizada. Por ejemplo, garantizar que las dos líneas están dentro del intervalo de ajuste disponible y que la anchura de la línea se corresponda con las anchuras de absorción de la pareja de líneas isotópicas seleccionadas.

Para implementar la selección de líneas de cualquier par de isotómeros de cualquier molécula, se puede utilizar un algoritmo basado en el método anteriormente mencionado. En primer lugar, dependiendo de las condiciones experimentales, se pueden definir las intensidades mínimas de las líneas a considerar (intensidad del corte,  $S_{min}$ ). Después, se puede introducir parámetros de precisión en el algoritmo: la estabilidad mínima aceptable a la temperatura  $\Delta T$ , la diferencia relativa permitida entre las dos intensidades de línea  $\Delta S$  y la separación mínima de frecuencia necesaria entre las dos líneas  $\Delta \nu$ . Todas las posibles parejas de líneas de los isotómeros seleccionados de la base de datos disponible se procesan a continuación. Las parejas de líneas identificadas se deben analizar seguidamente de forma crítica, teniendo en cuenta el resto de criterios de selección anteriormente mencionados.

El algoritmo se puede aplicar a posibles parejas de líneas de  $^{12}\text{CO}_2$ ,  $^{13}\text{CO}_2$  o a cualquier otra molécula adecuada. La intensidad mínima se puede configurar a  $10\text{-}21 \text{ cm}^{-1}/\text{molec cm}^{-2}$ . Este criterio de intensidad es bajo para los estudios de la atmósfera, pero suficiente para entornos volcánicos donde las concentraciones de  $\text{CO}_2$  pueden superar varios porcentajes.

Los parámetros se pueden seleccionar de la siguiente forma: una precisión para el valor delta diana de 0,1‰, una estabilidad de temperatura mayor de 0,5 K, una diferencia relativa en intensidades <10 % y una separación de líneas de al menos  $0,05 \text{ cm}^{-1}$ . Se requiere una condición rigurosa de las intensidades para conseguir la precisión esperada del valor delta.

La Fig. 5 muestra los resultados de aplicar el algoritmo anterior a las líneas espectroscópicas de  $^{12}\text{CO}_2$  y  $^{13}\text{CO}_2$ . El gráfico inferior proporciona detalles de las tres inserciones de bandas rotovibracionales que aparecen en el gráfico principal:  $(\nu_3, \nu_3)$ ,  $(\nu_1, \nu_3)$ ,  $(2\nu_1 + \nu_3, \nu_2)$ , de la izquierda a la derecha: ciento ochenta y ocho parejas de transiciones cumplen estos criterios. Los puntos se sitúan en tres regiones, detallados en la parte inferior de la Fig. 5, que corresponden a la intersección de las bandas del  $^{12}\text{CO}_2$  y  $^{13}\text{CO}_2$  indicadas en el gráfico superior.

La Fig. 5 indica que la selección óptima implica dos líneas de dos bandas diferentes, lo que requiere, por tanto, dos fuentes láser de la presente invención. Con los parámetros utilizados para establecer esta selección, solamente dos parejas que pertenecen a la misma banda ( $\nu_3$ ) y la separación de frecuencia más pequeña resulta ser de  $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$  para  $2336,5590 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{13}\text{CO}_2$ ) y  $2311,3990 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{12}\text{CO}_2$ ). Dicho intervalo de ajuste no es accesible desde fuentes semiconductoras del IR intermedio individuales.

Al seleccionar parámetros más rigurosos como  $S_{min} = 10\text{-}20 \text{ cm}^{-1}/\text{molec cm}^{-2}$ ,  $\Delta T = 10 \text{ K}$ ,  $\Delta S = 1 \%$ , solamente se encontraron tres parejas de líneas. Se relacionan en la tabla 1.

Tabla 1. Selección óptima de líneas para las mediciones de la relación  $^{23/12}\text{CO}_2$ .

$^{12}\text{CO}_2$			$^{13}\text{CO}_2$		
Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad ( $\text{cm}^{-1}/\text{molec cm}^{-2}$ )	Banda	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad ( $\text{cm}^{-1}/\text{molec cm}^{-2}$ )	Banda
3601,4210	3,513e-020	$\nu_1 + \nu_3$	2294,4811	3,547e-020	$\nu_3$
3599,7027	3,573e-020	$\nu_1 + \nu_3$	22955,8456	3,574e-020	$\nu_3$
3597,9626	3,525e-020	$\nu_1 + \nu_3$	2297,1862	3,499e-020	$\nu_3$

Estas tres parejas de líneas ofrecen la mejor estrategia para conseguir una elevada precisión en las mediciones de  $\delta^{13}\text{C}$ .

5 La selección de parejas de líneas se puede realizar de forma que las dos intensidades y las dos frecuencias de absorción estén cercanas. De forma inherente, la energía del estado inferior de la pareja de líneas seleccionada es diferente,  $\Delta E \sim 1160 \text{ cm}^{-1}$ . La estabilidad a la temperatura necesaria esperada, calculada con la ecuación 3, es 6 mK. En consecuencia, el cambio de presión tiene un fuerte efecto sobre la amplitud del pico y las contribuciones de alas solapantes de una línea a otra.

10 La presente invención se puede utilizar en:

15 Estudios geofísicos: Vigilancia continua en tiempo real de isotopómeros liberados en penachos volcánicos. El conocimiento de concentraciones de isótopos permite deducir información sobre las diferentes fuentes que alimentan un sistema volcánico. La presente invención refuerza la fiabilidad de la predicción de erupciones volcánicas. La prospección de petróleo también puede facilitarse mediante la identificación de fuentes de carbono usando este método.

20 Detección atmosférica y ambiental: La presente invención permite la provisión de una elevada resolución temporal y espacial de los datos de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , proporcionando de esta forma una restricción adicional a los modelos de presupuesto de carbono. Esto permite una comprensión más completa y una consideración de fuentes y sumideros de carbono.

Exploración planetaria: La presente invención se puede utilizar en exploración planetaria, especialmente la exploración de Marte.

25 Diagnóstico médico: La vigilancia continua en tiempo real de moléculas trazadoras permite diagnósticos no invasivos por respiración. Por ejemplo, la actividad de *Pylobacter Pylori* (bacteria responsable de la úlcera de estómago) se puede identificar con la medición de la relación  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  en la respiración. La relación  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  también puede discriminar entre un estado catabólico y un estado anabólico de las células vivas.

30 **Agronomía e industria alimentaria:** La concentración de isotopómeros contenida en un producto dado puede indicar el origen del producto. La vigilancia continua en tiempo real de la relación isotópica mediante la presente invención puede proporcionar la implementación en línea y la detección de sustitutos artificiales.

Como apreciarán los expertos en la materia, se pueden variar detalles de las realizaciones anteriores sin apartarse del alcance de la presente invención.

35 En un ejemplo particular ilustrativo, el conmutador se puede situar antes de las celdas de absorción 20, 30 para bloquear alternativamente o conmutar los haces IR incidentes en lugar de bloquear los haces transmitidos. En este ejemplo alternativo, el divisor de haz puede no ser necesario en todas las intensidades láser disponibles que incidan sobre una celda a la vez. Evidentemente, la disposición del detector requerirá el ajuste correspondiente.

40 En un ejemplo ilustrativo solamente, se puede usar un detector único siempre que puede detectar las dos longitudes de onda.

Aunque se ha descrito una frecuencia de conmutación de 10 kHz, se puede usar cualquier frecuencia adecuada.

45 Las realizaciones y métodos preferidos de la presente invención analizados en lo anteriores son para entenderse como ilustraciones exclusivamente con fines ilustrativos, y se apreciará que numerosos cambios, sustituciones, omisiones, y actualizaciones de los mismos son posibles sin apartarse del alcance de las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un espectrofotómetro infrarrojo IR para la determinación de la relación isotópica en una muestra, que comprende:

5 un primer láser IR ajustable para proporcionar un primer haz a una primera longitud de onda;  
 un segundo láser IR ajustable para proporcionar un segundo haz a una segunda longitud de onda diferente de la primera longitud de onda;  
 una primera celda de absorción (20) para contener una muestra de referencia de relación isotópica conocida y dispuesta para recibir ambos primer y segundo haces;  
 10 una segunda celda de absorción (30) para contener una muestra de relación isotópica desconocida y dispuesta para recibir ambos primer y segundo haces;  
 un primer detector de absorción óptica dispuesto para detectar dicha primera longitud de onda;  
 un segundo detector de absorción óptica dispuesto para detectar dicha segunda longitud de onda; y  
 15 un entrelazador (40) dispuesto de tal forma que, alternativamente, la radiación IR transmitida a través de la primera o de la segunda celda de absorción (20, 30) se dirige hacia dichos primero y segundo detectores de absorción óptica, de tal forma que conmuten la radiación IR detectada en el primer y segundo detector de absorción óptica, entre cualquiera de:

20 la radiación IR transmitida a través de la primera celda de absorción (20); o  
 la radiación IR transmitida a través de la segunda celda de absorción (30).

2. El espectrómetro IR de acuerdo con la reivindicación 1, donde el entrelazador es un conmutador óptico que comprende al menos una paleta reflectante angulada de tal forma que, alternativamente, la radiación IR transmitida a través de la primera celda de absorción óptica o de la segunda celda de absorción óptica se dirige hacia dichos primero y segundo detectores de absorción óptica.

3. El espectrómetro IR de acuerdo con la reivindicación 1 y la reivindicación 2, donde las longitudes de onda de dichos primer y segundo láseres IR ajustables se pueden cambiar después de que se hayan bloqueado dichos primero y segundo detectores de absorción óptica.

4. El espectrómetro IR de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, donde el primer y segundo láseres IR ajustables están dispuestos para variar la primera y la segunda longitud de onda de forma sincronizada con el conmutador óptico.

5. El espectrómetro IR de la reivindicación 1, donde la primera y segunda longitudes de onda están dispuestas para variar a través de una selección de líneas de absorción de una muestra a medir.

6. El espectrómetro IR de la reivindicación 4, donde el conmutador óptico está dispuesto para transmitir directamente la radiación IR desde una de dichas primera y segunda celdas de absorción óptica (20, 30) sobre ambos dichos primero y segundo detectores de absorción óptica.

7. El espectrómetro IR de la reivindicación 6, donde el primero y segundo detectores de absorción óptica están dispuestos para detectar a la frecuencia.

8. El espectrómetro IR de la reivindicación 7, donde la detección se mantiene a la frecuencia mediante detección de fases del conmutador.

9. El espectrómetro IR de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende además un combinador de haces dispuesto para combinar dicho primer haz con dicho segundo haz para formar un haz combinado de tal forma que dicha primera celda de absorción (20) y dicha segunda celda de absorción (30) reciban, cada una de ellas, una parte de dicho haz combinado.

10. El espectrómetro IR de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende además un separador de haces dispuesto para separar dicha primera longitud de onda de dicha segunda longitud de onda de tal forma que dicha primera longitud de onda se detecta por dicho primer detector de absorción óptica y dicha segunda longitud de onda se detecta mediante dicho segundo detector de absorción óptica.

11. El espectrómetro IR de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, donde dichas primera y segunda celdas de absorción (20, 30) contienen una muestra que consiste en uno de  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}_2/^{16}\text{OC}^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ ,  $^{12}\text{CH}_4/^{12}\text{CDH}_3$ ,  $^{14}\text{N}_2\text{O}/^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ .

12. Un método de determinación de la relación isotópica que comprende las etapas de:

a. generar un primer haz a una primera longitud de onda procedente de un primer láser IR ajustable;  
 b. generar un segundo haz a una segunda longitud de onda procedente de un segundo láser IR ajustable, siendo la segunda longitud de onda diferente de la primera longitud de onda;  
 65 c. hacer pasar el primer haz y el segundo haz a través de una primera celda de absorción (20) que contiene



una muestra de referencia de relación isotópica conocida;

d. hacer pasar el primer haz y el segundo haz a través de una segunda celda de absorción (30) que contiene una muestra de relación isotópica desconocida;

5 e. detectar en un primer detector de absorción óptica dispuesto para detectar la primera longitud de onda y un segundo detector de absorción óptica dispuesto para detectar la segunda longitud de onda, debiéndose la absorción a la muestra de referencia contenida en dicha primera celda de absorción (20);

f. detectar en dichos primero y segundo detectores de absorción óptica la absorción debida a la muestra contenida en dicha segunda celda de absorción (30) de tal forma que se determina la relación isotópica de dicha muestra; y

10 g. dirigir, alternativamente, la radiación IR transmitida a través de la primera o la segunda celda de absorción hacia dichos primero y segundo detectores de absorción óptica de tal forma que la radiación IR detectada en los primero y segundo detectores de absorción óptica conmute entre cualquier de la radiación IR transmitida a través de la primera celda de absorción, o la radiación IR transmitida a través de la segunda celda de absorción, de tal forma que las etapas de detección e y f se realizan a su vez.

15

13. El método de reivindicación 12 que comprende además la etapa de:

h. combinar dicho primer haz láser IR ajustable con dicho segundo haz láser IR ajustable antes de hacer pasar ambos haces láser a través de ambas primera y segunda celdas de absorción (20, 30).

20

14. El método de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13 que comprende además la etapa de variar la longitud de onda de cada haz láser IR ajustable después de cada secuencia de la etapa e y f.

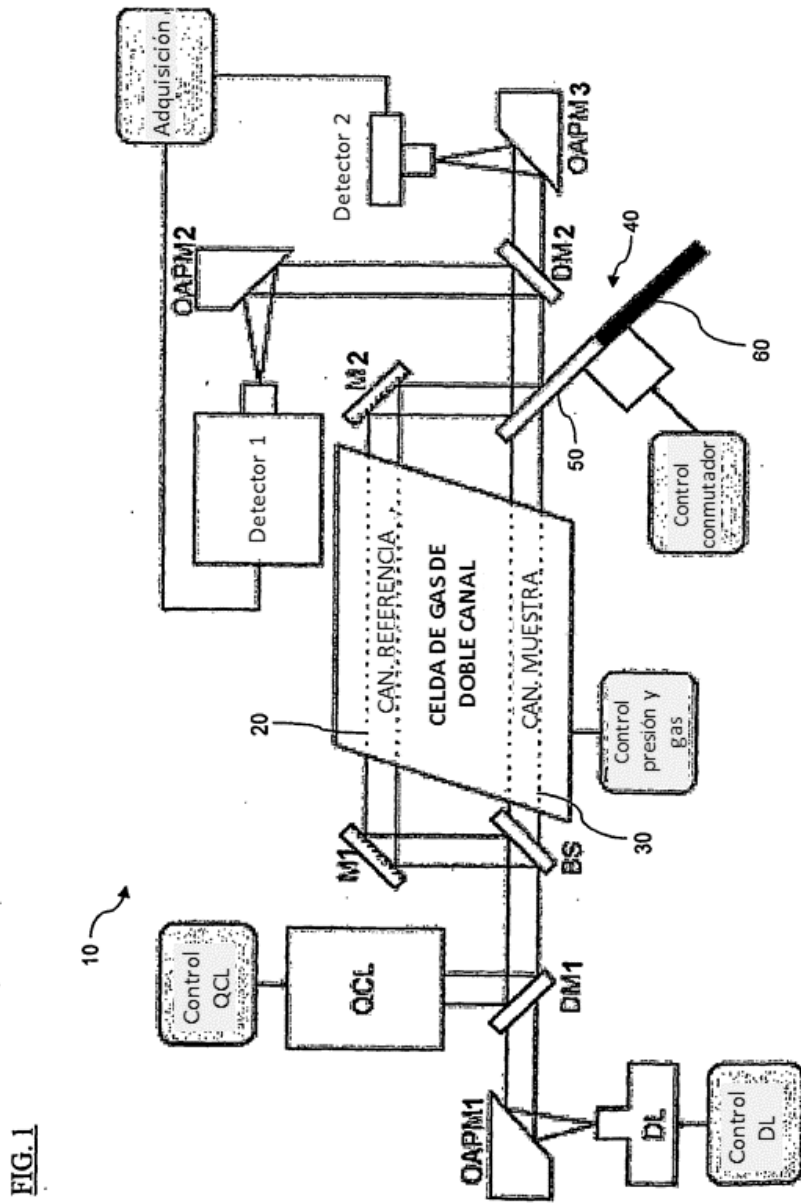
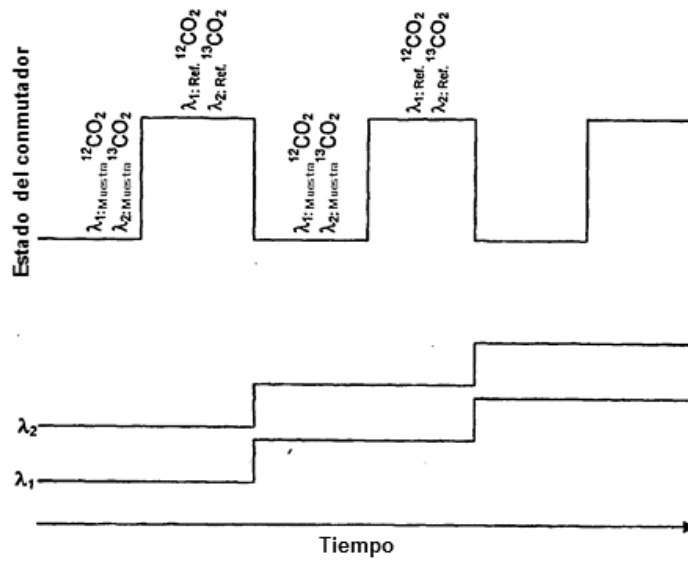
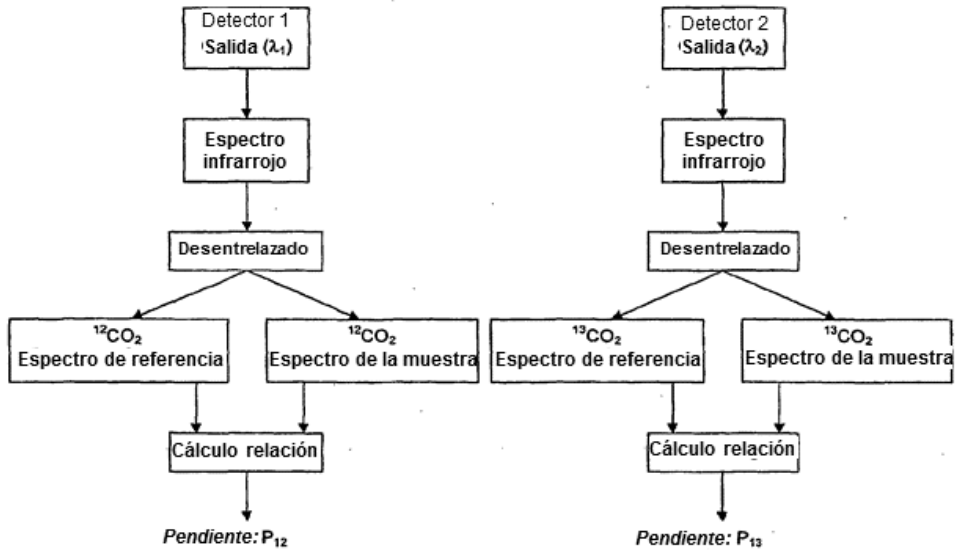


FIG. 1

FIG. 2



**FIG. 3**



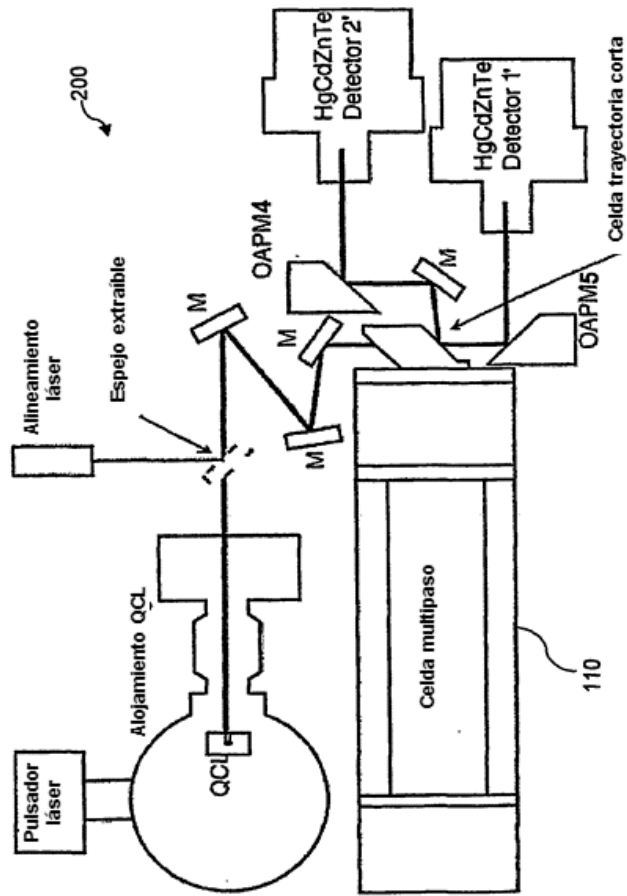


FIG. 4

FIG. 5

