

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 965**

51 Int. Cl.:

**G01N 21/3563** (2014.01)

**G01N 21/71** (2006.01)

**G01N 33/24** (2006.01)

**G01J 3/443** (2006.01)

**G01N 1/28** (2006.01)

**G01J 1/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2013 PCT/EP2013/056091**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14146719**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2013 E 13711418 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2976620**

54 Título: **Sistema y método para investigaciones por LIBS y espectroscopía de absorción IR combinadas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.10.2017**

73 Titular/es:  
**FOSS ANALYTICAL A/S (100.0%)  
P.O. Box 260 Foss Allé 1  
3400 Hilleroed, DK**

72 Inventor/es:  
**ELSOEE, MAJA KIRSTINE;  
JUHL, HENRIK VILSTRUP y  
NIKOLAJSEN, THOMAS**

74 Agente/Representante:  
**CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes**

ES 2 638 965 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Sistema y método para investigaciones por LIBS y espectroscopía de absorción IR combinadas

- 5 La presente invención se refiere a la determinación de propiedades de una muestra utilizando espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) en combinación con espectroscopia de absorción infrarroja (IR).

LIBS es una técnica bien conocida que es capaz de proporcionar una "huella digital" elemental de una muestra con alta sensibilidad. Su uso en el análisis del suelo es también bien conocido y se ha descrito en, por ejemplo,  
 10 "Development of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Method for Soil Analysis (Review)", V.S. Burakov et al., Journal Applied Spectroscopy, Vol. 77, N.º 5, 2010, Páginas 595 - 608.

LIBS opera enfocando un láser sobre un área pequeña en la superficie del material de muestra para separar de este modo una cantidad muy pequeña de material y generar una pluma de plasma. El material separado de la pluma de  
 15 plasma se descompone en especies iónicas y atómicas excitadas. Las líneas de emisión atómica características de los elementos se pueden observar en el espectro electromagnético de la pluma de plasma que se registra típicamente utilizando un espectrómetro y se analiza en un procesador de datos para proporcionar información relativa a las cantidades relativas de especies químicas presentes en la muestra como una medida de las propiedades de la muestra.

20 Se conoce la combinación de LIBS con otras técnicas de medición de energía óptica con el fin de proporcionar una determinación de composición mejorada. La combinación de mediciones de fluorescencia de rayos X con LIBS, por ejemplo, se divulga en el documento US 6.801.595 de Grodzins et al. LIBS se emplea típicamente para obtener información sobre los elementos relativamente más ligeros y típicamente proporciona datos relativos a las  
 25 concentraciones relativas de elementos en una matriz de muestra mientras que la fluorescencia de rayos X proporciona información sobre los elementos relativamente más pesados y proporciona información de concentración absoluta. De acuerdo con el documento US 6.801.595 los espectros de las dos técnicas se combinan y se emplea la información de las dos técnicas con respecto al mismo elemento para producir una salida indicativa de concentraciones absolutas de elementos en la matriz de muestra a partir de la combinación de datos tanto de  
 30 LIBS como de fluorescencia de rayos X.

Se divulga una combinación de dispersión de Raman y detección de emisión de LIBS por Beckstead et al. en el documento US 7.999.928. La espectroscopia Raman se basa en la dispersión de la luz por moléculas vibratorias y el desplazamiento espectral (desplazamientos anti-Stokes o Stokes) de la fuente de luz (típicamente un láser) causado  
 35 por la pérdida de energía debido a las colisiones inelásticas entre fotones y moléculas que es lo que se detecta. La ventaja de esta combinación es la alta similitud de las mediciones que dependen ambas de la detección de la radiación resultante de la interacción de la materia láser, de manera que el sistema de medición divulgado puede usar muchos de los mismos componentes de hardware tanto para las mediciones LIBS como Raman. Además, además del uso complementario del hardware, se demostró adicionalmente en el documento US 7.999.928 que el  
 40 análisis por PCA posterior de la información espectral combinada conduce a una mejor clasificación que cualquiera de las técnicas en solitario, dando lugar a una reducción en el número de falsas determinaciones positivas relativas a cualquier técnica en solitario y un sistema mejorado para la identificación (en oposición a la cuantificación) de especies diana en una muestra.

45 La espectroscopia de absorción IR es otra técnica bien conocida para determinar las propiedades de composición de una muestra, tal como identificación y cuantificación de especies diana en productos alimenticios y farmacéuticos, o parámetros de calidad, tales como dureza del trigo, propiedades de horneado de la harina o la calidad de vino. Dado que la absorción IR por especies de interés en la matriz de muestra generalmente sigue la ley de cerveza de Lambert (es decir, una relación lineal entre la absorción y la cantidad de especies absorbentes), la detección de  
 50 absorción IR permite más fácilmente una determinación cuantitativa de especies diana. En particular, se pueden usar datos de absorción IR en combinación con una manipulación sofisticada de datos quimiométricos para proporcionar esta información cuantitativa con respecto a muchos tipos de matriz de muestra. La técnica de absorción IR es fundamentalmente diferente a la espectroscopia Raman, ya que esta última se basa en una capacidad de polarización de la molécula en estudio y la primera en cambios de momento dipolar durante la  
 55 vibración. En consecuencia, las especies que son detectables por Raman generalmente no son fácilmente detectables por absorción IR y viceversa. Además, la espectroscopia Raman tiende a ser menos sensible que la espectroscopia de absorción IR y, por lo tanto, se emplea en la determinación cualitativa, más que cuantitativa, de propiedades, tal como la presencia de especies diana, de una muestra.

Una limitación en el uso de la espectroscopia IR, particularmente infrarrojo cercano ("NIR") para el análisis cuantitativo de una o más especies diana es su sensibilidad a los efectos de matriz que interfieren con los matices moleculares débiles sondados en este intervalo de longitud de onda. Hasta cierto punto dicha sensibilidad puede ser compensada por el uso de un gran conjunto de datos de una amplia gama de matrices de muestra que se eligen para incluir estas variaciones combinadas con métodos de análisis de datos quimiométricos como PLS. Sin embargo, para matrices muy complejas tal enfoque puede resultar a veces insuficiente. Este es el caso cuando se intenta utilizar NIR para el análisis del suelo donde se ha llegado a la conclusión de que sólo se pueden realizar calibraciones locales de los parámetros del suelo en suelos de material precursor similar e impactos climáticos ("Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science", B. Stenberg et. al., *Advances in Agronomy*, Vol. 107, 2010, Páginas 163-215).

El documento US 2012/0120393 A1 divulga una combinación de un sistema de detección NIR y un sistema LIBS para producir datos de iluminación y datos LIBS respectivamente. Se aplica un algoritmo de comparación quimiométrica a un conjunto de datos de LIBS y de iluminación fusionados (combinados).

Un objetivo de la presente invención es mitigar al menos uno de los problemas asociados con la técnica conocida de espectroscopia de absorción IR y proporcionar un sistema y un método capaces de permitir determinaciones cuantitativas de propiedades en una matriz de muestra compleja, tales como las relacionadas con especies diana o propiedades de calidad física de, por ejemplo, suelo.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema para la determinación de propiedades de una muestra que comprende un detector de LIBS, que tiene un láser para la ablación de una porción de la muestra y un espectrofotómetro óptico para generar datos de LIBS que representan una variación de intensidad dependiente de la longitud de onda en la energía óptica emitida desde la porción separada; un detector de absorción infrarroja, que tiene una fuente de energía infrarroja para iluminar al menos una porción de la muestra con energía infrarroja y un espectrofotómetro óptico para generar datos de iluminación que representan una variación de intensidad dependiente de la longitud de onda de la energía infrarroja después de su iluminación de la muestra; al menos un modelo de predicción quimiométrica construido para vincular características tanto de datos de LIBS como de datos de iluminación a una propiedad específica diferente de la muestra y ejecutable por un procesador de datos; y un procesador de datos configurado para recibir los datos de LIBS y los datos de iluminación; para construir un conjunto de datos combinado derivado de al menos una porción de los datos de LIBS y al menos una porción de los datos de iluminación y para aplicar al conjunto de datos construido al menos un modelo de predicción quimiométrica para generar a partir del mismo una determinación de la propiedad específica vinculada por el modelo de predicción. Se ha descubierto que ciertas propiedades predichas usando un conjunto de datos combinado que comprende tanto datos de LIBS como datos de iluminación se predicen con mayor precisión y tienen una mejor repetibilidad que las mismas propiedades predichas usando datos de LIBS o datos de iluminación en solitario. Por lo tanto, la presente invención proporciona un sistema para determinar las propiedades de una muestra que tiene un mejor rendimiento con relación a un sistema que emplea cualquiera de las técnicas individuales en solitario.

En una realización ejemplar del sistema de acuerdo con la presente invención, se construye al menos un modelo de predicción quimiométrica de tal manera que cuando se aplica en el procesador de datos se genera una determinación cuantitativa de la propiedad.

En un sistema ejemplar se proporciona una fase de muestreo adaptada para el movimiento, preferiblemente movimiento de rotación, para efectuar un movimiento de una muestra, exponiendo así porciones diferentes para la ablación por el láser e iluminación por la energía infrarroja y en el que el procesador de datos está configurado para recibir datos de LIBS e información de iluminación desde una pluralidad de porciones a medida que se mueve la muestra; para generar un conjunto de datos LIBS promedio y un conjunto de datos de iluminación promedio de los respectivos datos de LIBS e iluminación recibidos; y para aplicar el al menos un modelo de predicción al conjunto de datos combinados a partir de los datos tanto del conjunto de datos de LIBS promedio como del conjunto de datos de iluminación promedio. Utilizando un conjunto de datos derivado de datos de LIBS y de iluminación obtenidos a partir de una pluralidad de porciones diferentes de la muestra, entonces cualquier efecto adverso en los datos debido a inhomogeneidades de la muestra puede ser mitigado y se pueden obtener datos que sean más representativos de la muestra.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para determinar las propiedades de una muestra que comprende las etapas de:

adquirir en un procesador de datos los datos de LIBS correspondientes a las variaciones de intensidad dependientes de la longitud de onda de la radiación óptica que se han emitido desde al menos una porción de la muestra como resultado de la ablación inducida por láser de la porción; adquirir en el procesador de datos los datos de iluminación correspondientes a las variaciones de intensidad dependientes de la longitud de onda de la radiación infrarroja de iluminación después de su interacción con al menos una porción de la muestra;

en el procesador de datos, aplicar al menos un modelo de predicción quimiométrica, cada uno construido para vincular características de datos de LIBS y datos de iluminación a una propiedad específica de la muestra, a una combinación tanto de los datos de LIBS como de los datos de iluminación para generar a partir de los mismos una determinación de la propiedad específica vinculada por el modelo de predicción.

Estas características y ventajas de la presente invención, así como objetos adicionales, se comprenderán mejor a través de la siguiente descripción detallada ilustrativa y no limitante de las realizaciones de la presente invención, hechas con referencia a los dibujos de las figuras adjuntas, en las cuales:

### Descripción de las figuras

La figura 1 muestra una representación en bloques esquemática de una realización ejemplar de un sistema de acuerdo con la presente invención;

la figura 2 muestra un diagrama de flujo que ilustra un método para establecer un modelo de predicción que se puede emplear en el sistema de la figura 1;

la figura 3 muestra una curva de calibración para un modelo de predicción para la arcilla en el suelo establecida siguiendo la metodología ilustrada en la figura 2 y un conjunto de datos combinados;

la figura 4 muestra una curva de calibración para un modelo de predicción para la arcilla en el suelo establecida usando solamente datos de absorción NIR;

la figura 5 muestra una curva de calibración para un modelo de predicción para la arcilla en el suelo establecida usando solamente datos de emisión de LIBS; y

la figura 6 muestra una curva de calibración para un modelo de predicción para TOC en el suelo, establecida usando un conjunto de datos combinados y la metodología ilustrada en la figura 2.

En la figura 1 se ilustra una realización ejemplar no limitativa de un sistema de acuerdo con la presente invención. El sistema 102 comprende un detector de LIBS, que incluye una fuente láser 104 para la ablación de una región de la muestra y un espectrofotómetro óptico 106; un detector de absorción infrarroja que incluye una fuente de energía infrarroja (IR) 108 para iluminar una región de la muestra y un espectrofotómetro óptico 110; y un procesador de datos 112 en conexión operativa con las salidas de ambos espectrofotómetros ópticos 106, 110. Se apreciará a partir de una consideración de lo siguiente que, aunque el procesador de datos 112 se ilustra como una unidad individual, la presente invención también puede realizarse utilizando un procesador de datos que comprende elementos físicamente separados para realizar diferentes funciones asignadas al único procesador de datos 112 de las presentes realizaciones, y que estos elementos pueden estar en lugares alejados entre sí y, por ejemplo, interconectados a través de un enlace de telecomunicaciones.

Los espectrofotómetros ópticos 106, 110 están ilustrados en la presente realización como instrumentos separados, pero esto no es esencial y en otras realizaciones pueden combinarse en un solo instrumento espectrofotómetro que utiliza los mismos elementos de dispersión óptica y/o disposiciones de detección. Cada espectrofotómetro 106, 110 (o como alternativa, el espectrofotómetro individual) está adaptado para generar una salida que representa una variación de la intensidad dependiente de la longitud de onda de la energía óptica de entrada de una muestra 114 para la entrada al procesador de datos 112 (denominados en lo sucesivo "datos de LIBS" cuando se generan usando el detector de LIBS y como "datos de iluminación" cuando se generan usando el detector de absorción infrarroja). Como se apreciará, los espectrofotómetros 106, 110 pueden realizarse de diversas maneras conocidas pero, a modo de ejemplo solamente, cada espectrofotómetro 106, 110 de la presente realización comprende un dispositivo de dispersión de longitud de onda 106a, 110a que tiene una salida de energía óptica para proporcionar radiación óptica a un dispositivo de detección 106b, 110b que convierte la intensidad óptica en una señal eléctrica correspondiente para su salida al procesador de datos 112. Puede ser que el dispositivo de dispersión de longitud de onda 106a, 110a de uno o ambos espectrofotómetros 106, 110 incluya un elemento de dispersión móvil (tal como una rejilla de difracción) que, a medida que se mueve (más típicamente gira) barre las longitudes de onda de la radiación óptica incidente a través de una apertura de salida y sobre un único elemento de detección del dispositivo de detección 106b, 110b. En una disposición que es menos sensible a las vibraciones físicas, el dispositivo de dispersión de longitud de onda 106a, 110a de uno o ambos espectrofotómetros 106, 110 incluye un elemento de dispersión de longitud de onda estático que proporciona una salida óptica que está espacialmente dispersada por

longitud de onda a una matriz de elementos de detección del dispositivo de detección 106b, 110b en el que cada elemento o tal vez subgrupo de elementos del conjunto recibe una porción separada e individualmente identificable de las longitudes de onda espacialmente separadas dispersadas por los elementos de dispersión fijos de los dispositivos de dispersión 106a, 110a y los convierte en señales eléctricas individualmente identificables correspondientes a las intensidades de radiación en los elementos separados o subgrupos de elementos.

Cada una de la fuente de láser 104 y la fuente de energía IR 108 se dispone para generar una salida para incidencia sobre una matriz de muestra 114 que puede estar preparada o no preparada y que está situada en una fase de muestra 116, por ejemplo, y no necesariamente, en un recipiente 118. Esta disposición de las salidas de energía láser e IR se puede lograr de muchas maneras, por ejemplo, como se ilustra para la presente realización, la fuente láser 104 y la fuente de energía IR 108 pueden estar colocadas para proporcionar salidas que son ortogonales y se cruzan entre sí. Se puede proporcionar una disposición óptica 120, aquí en forma de un espejo semi-platado situado en la intersección de las salidas y orientada a 45° con respecto a cada uno, para dirigir las salidas incidentales hacia la matriz de muestras 114. En otra realización, la disposición óptica 120 puede ser una disposición de fibra óptica para transportar las salidas a la matriz de muestra 114. En una realización adicional, cada una de la fuente de láser 104 y la fuente de energía IR 108 puede disponerse para dirigir sus salidas a incidir en la matriz de muestra 114 sin la necesidad de una disposición óptica. Sin embargo, es preferible pero no es esencial que las salidas de cada uno de los láser 104 y la fuente de energía IR 108 se hagan incidentes sustancialmente sobre la misma región de la matriz de muestra 114 para interactuar sustancialmente con el mismo material de la matriz de muestra 114.

La óptica de recogida 122 puede proporcionarse para recoger radiación de la matriz de muestra 114 que resulta de una interacción entre las salidas incidentes de las fuentes 104, 108 y el material de la matriz de muestra 114 y para proporcionar esta radiación para la detección por uno o ambos de los espectrofotómetros 106, 110, tal como por los dispositivos de detección 106b, 110b. La óptica de recogida 122 puede realizarse de diversas maneras y, por ejemplo y sin limitación, la óptica de recogida puede comprender, como se ilustra en la presente realización, una lente de recogida 122a que recoge y enfoca la radiación de la matriz de muestra 114 sobre una entrada de una fibra óptica 122b. La fibra óptica 122b transmite esta radiación a los espectrofotómetros 106, 110 y cuya fibra óptica 122b, en la presente realización, comprende una salida bifurcada, una a cada uno de los espectrofotómetros 106, 110.

En un modo de funcionamiento ejemplar de un sistema de acuerdo con la presente invención, que se ilustrará ahora, a modo de ejemplo solamente, con referencia al sistema 102 de la figura 1, una matriz de muestra 114 está situada en un sitio de medición dentro del sistema 102, en el que la salida del sitio desde el láser 104 y la fuente de energía IR 108 pueden interactuar cada una con la muestra 114. El sitio de medición en la presente realización está definido por una fase de recepción de muestra 116 que puede ser ventajosamente móvil, aquí giratorio para minimizar las sobrecargas de tamaño, con relación a las direcciones de recorrido de las salidas de la fuente de energía láser 104 e IR 108. Mediante la realización del movimiento relativo de la matriz de muestra 114, los datos de LIBS y los datos de iluminación pueden obtenerse de diferentes regiones de la matriz de muestra 114 y los datos de cada región se pueden combinar para proporcionar un conjunto de datos promedio para una región más grande de la matriz de muestra 114 que las regiones utilizadas para proporcionar cualquier conjunto de datos. La muestra 114, en algunos casos, puede colocarse en un portador de muestra tal como un vaso de muestras 118 ilustrado en la figura 1, que a su vez se coloca en la fase de recepción de muestra 116 (o más generalmente, en el sitio de medición). En otros casos, la muestra puede colocarse sin portador en la fase de recepción de muestra 116 (o más generalmente, en el sitio de medición). La muestra 114 puede someterse también a cierto tratamiento antes de su interrogación usando los detectores de LIBS 104, 106 y de absorción IR 108, 110, por ejemplo, cuando la muestra 114 es tierra u otro material particulado, el material de muestra puede ser prensado para evitar huecos en la muestra.

Después de localizar la muestra 114 en el sitio de medición (fase de recepción de muestra 116), cada una de la fuente láser 104 y de energía IR 108 se hace funcionar para iluminar una región, preferiblemente la misma región, de la muestra 114. El funcionamiento de las fuentes 104, 108 puede hacerse simultánea o secuencialmente. Una operación simultánea puede dar lugar al problema de la radiación de una fuente que crea una señal de fondo no deseada para el detector que incorpora la otra fuente. Preferiblemente, pero no esencialmente, las dos fuentes 104, 106 son operadas secuencialmente, mucho más preferiblemente el láser 104 es operado después de la fuente de energía IR 108 de manera que los datos de iluminación y los datos de LIBS se originarán sustancialmente del mismo material de la misma región. Esto proporcionará una mejor correlación de datos de los detectores de LIBS (104, 106) y de absorción infrarroja (108, 110), ya que ambos conjuntos de datos se generan entonces a partir de material sustancialmente idéntico. La fuente de energía IR 108 está configurada para generar energía IR que se extiende al menos a través de las regiones de longitud de onda que se espera que sean absorbidas por la muestra 114. La fuente de energía IR 108 puede ser de banda ancha o puede disponerse para emitir energía IR en una pluralidad de

bandas de longitud de onda estrechas, posiblemente superpuestas o consecutivas. En el funcionamiento del sistema 102, la fuente de energía IR 108 es activada y su salida de energía IR se hace incidente sobre una región de la muestra 114 que absorbe determinadas longitudes de onda dependientes de la composición de la muestra 114. Esta energía IR, después de su interacción con la muestra, se recoge por la óptica de recogida 122, se pasa al detector 5 de absorción infrarroja, en la presente realización al espectrofotómetro 110 del detector, y se genera una salida correspondiente a una variación de intensidad dependiente de la longitud de onda de la energía IR en interacción (espectro de absorción óptico). Esta salida se pasa al procesador de datos 112 como datos de iluminación, por ejemplo, y a modo de ilustración solamente, representando valores de intensidad medidos en una pluralidad, m, de longitudes de onda discretas. A continuación, la fuente de energía IR 108 se desactiva y el láser 104 se activa. El 10 haz láser se hace incidente sobre la muestra 114 y una porción de la misma se separa para formar un plasma. La radiación óptica que se genera como especie excitada en el plasma vuelve a su estado energético inferior, emitiendo fotones característicos en el proceso, se recoge por la óptica de recogida 122, se pasa al detector de LIBS, en la presente realización al espectrofotómetro 106 del detector, y se genera una salida correspondiente a una variación de intensidad dependiente de la longitud de onda (espectro de emisión óptico) de las emisiones de plasma y se pasa 15 al procesador de datos 112 como datos de LIBS, por ejemplo, y únicamente a título ilustrativo, representando valores de intensidad medidos en una misma o una pluralidad diferente, n, de longitudes de onda discretas.

El procesador de datos 112 está configurado para combinar los datos de LIBS y los datos de iluminación en un único conjunto de datos (conjunto de datos combinados). En la presente realización, y únicamente a modo de ejemplo no 20 limitativo, este conjunto de datos combinados consiste en m+n puntos de datos que contienen todos los puntos de datos de LIBS y de iluminación. Los valores de intensidad en cada uno de estos puntos también pueden someterse a normalización u otros datos de pretratamiento en el procesador de datos 112.

Un algoritmo ejecutable por ordenador que describe un modelo de predicción quimiométrica multivariable que está 25 construido para vincular características tanto de datos de LIBS como de datos de iluminación a una propiedad de la muestra se pone a disposición del procesador de datos 112, por ejemplo, desde una memoria de ordenador o dispositivo de almacenamiento de datos integrado con un componente del procesador de datos 112 o desde un dispositivo de almacenamiento remoto (no mostrado) al que puede acceder en algunas realizaciones el procesador de datos 112 a través de un enlace de telecomunicaciones. El procesador de datos 112 está adaptado para operar 30 para aplicar el modelo de predicción al conjunto de datos combinado para generar a partir del mismo una determinación de la propiedad de la muestra que está vinculada por el modelo de predicción. Uno o más modelos de predicción adicionales pueden ponerse a disposición del procesador de datos 112, vinculando cada modelo una propiedad diferente a datos de LIBS e iluminación combinados, y el procesador de datos puede adaptarse para aplicar uno o más de estos modelos al conjunto de datos combinado con el fin de obtener determinaciones de las 35 propiedades vinculadas por cada modelo de predicción correspondiente. Los resultados de cada una de tales determinaciones pueden proporcionarse por el procesador de datos 112 como una salida 124, por ejemplo, como una salida a una pantalla, impresora o en otro formato discernible humano o como una salida en formato legible por máquina.

40 Dichos modelos de predicción se establecen utilizando técnicas quimiométricas conocidas que emplean análisis estadístico multivariado lineal o no lineal, por ejemplo, mínimos cuadrados parciales (PLS); regresión lineal múltiple (MLR); o red neural artificial (ANN), para generar una relación matemática mediante la cual el conjunto de datos combinado, derivado de datos espectrales de LIBS y de iluminación, pueden estar correlacionados cuantitativamente con las propiedades de interés de la muestra.

45 El modelo de predicción quimiométrica que se emplea en el procesador de datos 112 puede construirse de acuerdo con el diagrama de flujo ilustrado en la figura 2. Una primera etapa 202 para establecer tal modelo de predicción es la generación de una base de datos (o matriz de información) en la que cada registro representa datos de una muestra de calibración. En esta base de datos se almacenan los datos de LIBS y los datos de iluminación de las 50 muestras de calibración (es decir, muestras que tienen la misma matriz que las muestras cuyas propiedades se van a predecir) indexadas con otra información obtenida de la misma muestra de calibración que identifica la presencia y/o más útilmente la cantidad de una especie cuya la presencia y/o cantidad se determinará en una muestra de ensayo. Esta otra información se puede obtener usando métodos de análisis de composición directa, tales como cromatografía líquida o de gases, en cada una de las muestras de calibración. Dichos otros métodos de análisis, 55 aunque pueden proporcionar una medición directa de las especies de interés presentes en la matriz de la muestra, típicamente tardan mucho tiempo y son costosos de realizar.

En la etapa 204, el contenido de la base de datos se somete a un análisis estadístico multivariado. En el presente ejemplo, comprende la etapa 204a de dividir la base de datos de la etapa 202 en dos partes. La primera parte se

somete al análisis multivariado en la etapa 204b. La segunda parte se emplea en la etapa 204c como un conjunto de validación independiente. Se apreciará que el uso preciso y la división del contenido de la base de datos pueden variar.

5 En la etapa 206 se establece un modelo de predicción mediante el cual se proporciona una relación matemática entre los datos de LIBS y de iluminación de entrada en combinación (el conjunto de datos combinados) y una propiedad de muestra cuya indicación cuantitativa debe predecirse (relación general: Propiedad = Función {datos espectrales de LIBS, datos espectrales de iluminación}). Este modelo es para su uso en el procesador de datos 112 para la aplicación a datos de LIBS y de iluminación combinados para formar un conjunto de datos combinado para  
10 una muestra desconocida.

Se apreciará que el modelo de predicción de acuerdo con la presente invención puede establecerse utilizando adicionalmente otros datos tales como información relativa a evaluaciones de cualidades físicas de las muestras de calibración tales como dureza o textura; información sobre temperatura, ubicación física, condiciones de  
15 pretratamiento de la muestra.

### **Ejemplo: Análisis del suelo**

La información combinada en el espectro de LIBS y el espectro de absorción NIR se utiliza para desarrollar modelos  
20 de predicción matemática, cada uno de los cuales es útil para la determinación cuantitativa de una propiedad diferente de muestras de suelo. Las muestras de suelo se homogeneizaron y prensaron en comprimidos de aproximadamente 40 mm de diámetro y aproximadamente 5 mm de espesor utilizando una prensa hidráulica sencilla. En el presente ejemplo se aplicaron 5 toneladas durante 30 segundos y después 11 toneladas durante otros 30 segundos para producir comprimidos en los que se eliminan sustancialmente todas las bolsas de aire. Los  
25 comprimidos prensados demostraron menos fluctuaciones en sus espectros de LIBS en comparación con muestras no comprimidas. Las mediciones se hicieron en ciento seis muestras de suelo obtenidas de ubicaciones en toda América del Norte. La diversidad resultante de matrices de suelo y el número limitado de muestras utilizadas para generar un modelo de predicción útil ilustra que la presente combinación inventiva de modalidades de medición según la presente invención es capaz de compensar ventajosamente matrices complejas que ninguna de las dos  
30 metodologías de medición puede hacer. Estas muestras se formaron en comprimidos como se ha descrito anteriormente y se obtuvieron mediciones usando un sistema generalmente como se describe en relación con el de la figura 1 con el fin de generar conjuntos de datos de LIBS y de iluminación. El conjunto de datos combinados, derivado utilizando datos de los conjuntos de datos de LIBS y de iluminación, se utiliza para generar uno o más  
35 modelos de predicción generalmente de acuerdo con el proceso descrito en relación con la figura 2.

En el ejemplo específico de contenido de arcilla o predicción de "textura" (una predicción cuantitativa típicamente expresada en porcentaje) se emplearon unas cincuenta muestras de suelo de calibración y 1 réplica con el fin de establecer la calibración y las cincuenta y seis calibraciones restantes se emplearon como conjunto de validación. Cada una tenía su conjunto de datos combinados (datos de LIBS + datos de iluminación) indexados contra el  
40 contenido de arcilla que se obtuvo utilizando el método de separación por sedimentación. Se construyó un modelo de predicción PLS utilizando el conjunto de datos combinados (figura 3) y se comparó con los modelos construidos usando solamente datos de iluminación (aquí los datos de absorción NIR) (figura 4) y datos de LIBS (figura 5).

El modelo de predicción PLS generado a partir de la curva (línea recta) ilustrada en la figura 3 que emplea el  
45 conjunto de datos combinado proporciona un modelo que tiene una precisión de predicción de 4,12 y una correlación de 0,91. Como se usa aquí, la precisión se define como una medida de la desviación estándar de los valores predichos de la media de las mediciones de referencia (el propio método de referencia tiene una precisión de 3,5 para la arcilla), mientras que la correlación es una medida de la dependencia lineal entre las variables gráficas y varía entre -1 y +1 (+1 indicando la correlación más fuerte). Esto puede ser comparado con el modelo de predicción  
50 PLS generado a partir de la curva ilustrada en la figura 4 empleando solamente el conjunto de datos de iluminación (absorción NIR) cuyo modelo tenía una precisión de predicción de 6,37 y una correlación de 0,76. El modelo de predicción PLS generado a partir de la curva ilustrada en la figura 5 empleando sólo el conjunto de datos LIBS es igualmente peor que el generado usando el conjunto de datos combinados y tiene una precisión de predicción de 5,25 y una correlación de 0,89.

55 El carbono orgánico total (TOC) es otro parámetro importante a cuantificar en el suelo, ya que caracteriza el contenido de humus y, por tanto, la fertilidad innata del suelo. También se construyó un segundo modelo de predicción para TOC (una predicción cuantitativa típicamente expresada en porcentaje) de una manera descrita anteriormente en relación con el modelo de predicción del contenido de arcilla. El método de referencia contra el cual

se calibró el TOC fue el método de combustión en seco en el que se controla la cantidad de CO<sub>2</sub> liberada para una muestra de suelo calentada. En el presente ejemplo se midieron las mismas ciento seis muestras de suelo de calibración utilizando el sistema descrito en general con relación al de la figura 1. Una vez más, se emplearon los conjuntos de datos combinados de cincuenta muestras para establecer un modelo de predicción PLS y los conjuntos de datos combinados de los restantes cincuenta y seis se emplearon como el conjunto de datos de validación.

El modelo de predicción PLS generado a partir de la curva ilustrada en la figura 6 que emplea el conjunto de datos combinado tiene una precisión de predicción de 0,678 (en comparación con la precisión de referencia de 0,7) y una correlación de 0,79.

Otros modelos de predicción para propiedades del suelo, tales como la capacidad de intercambio catiónico o "CEC" (una predicción cuantitativa típicamente expresada en cmol(+) /kg), contenido de calcio o potasio (predicciones cuantitativas expresadas típicamente en partes por millón "ppm"), pueden construirse de una manera similar y algunos o todos ellos pueden ponerse a disposición del procesador de datos 112 de la figura 1 para su aplicación a conjuntos de datos combinados obtenidos para muestras de suelo desconocidas usando un sistema de acuerdo con la presente invención, tal como el ilustrado en la figura 1.

Por lo tanto, a través del presente ejemplo, se ha ilustrado que el sistema de acuerdo con la presente invención puede utilizarse para realizar mediciones cuantitativas incluso en una matriz de muestra muy compleja.

Se apreciará que mientras que el sistema y el método de acuerdo con la presente invención tienen una aplicación particular en el análisis de suelos, la presente invención no pretende limitarse a su uso en este campo. De hecho, la presente invención puede encontrar usos y traer sus ventajas a diversos campos tales como la detección de explosivos u otra amenaza; vigilancia o control de alimentos, bebidas y piensos; y las investigaciones de fluidos biológicos. También se apreciará que la elección de la metodología de análisis no está limitada a PLS, sino que, como se conoce en la técnica de la quimiometría, puede seleccionarse después de una consideración de uno o más de, por ejemplo, la linealidad del conjunto de datos, en el tamaño y diversidad de ese conjunto de datos y si es necesario una predicción cuantitativa o cualitativa.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema (102) para determinar las propiedades de una muestra que comprende un detector de LIBS (104, 106), que tiene un láser (104) para la ablación de una porción de la muestra y un espectrofotómetro óptico (106) para generar datos de LIBS que representan una variación de intensidad dependiente de la longitud de onda en la energía óptica emitida desde la porción separada; un detector de absorción de infrarrojos (108, 110), que tiene una fuente de energía infrarroja (108) para iluminar al menos una porción de la muestra con energía infrarroja y un espectrofotómetro óptico (110) para generar datos de iluminación que representan una variación de intensidad dependiente de la longitud de onda de la energía infrarroja después de su iluminación de la muestra; al menos un modelo de predicción quimiométrica en una forma utilizable por un procesador de datos (112) y cada modelo de predicción quimiométrica construido para vincular características tanto de datos de LIBS como de datos de iluminación a una propiedad específica diferente de la muestra; y un procesador de datos (112) configurado para recibir los datos de LIBS y los datos de iluminación, para construir un conjunto de datos combinado derivado de al menos una porción de los datos de LIBS y al menos una porción de los datos de iluminación, y para aplicar al menos un modelo de predicción quimiométrico al conjunto de datos combinado para generar a partir del mismo una determinación de la propiedad específica vinculada por el modelo de predicción.
2. Un sistema (102) según la reivindicación 1, en el que al menos un modelo de predicción quimiométrica está construido de tal forma que al aplicarse en el procesador de datos (112) se genera una determinación cuantitativa de la propiedad específica.
3. Un sistema (102) según la reivindicación 2, en el que la determinación cuantitativa comprende una determinación de la cantidad de una especie diana dentro de la muestra.
4. Un sistema (102) según la reivindicación 1, en el que el modelo de predicción se construye para establecer un enlace con una propiedad del suelo.
5. Un sistema (102) según la reivindicación 1, en el que el espectrofotómetro óptico (106) del detector de LIBS (104, 106) y el espectrofotómetro óptico (110) del detector de absorción infrarroja (108, 110) son equivalentes.
6. Un método para determinar las propiedades de una muestra que comprende las etapas de:
- adquirir en un procesador de datos (112) datos de LIBS correspondientes a las variaciones de intensidad dependientes de la longitud de onda de la radiación óptica que se han emitido desde al menos una porción de la muestra como resultado de la ablación inducida por láser de la porción;
- adquirir en el procesador de datos (112) datos de iluminación correspondientes a las variaciones de intensidad dependientes de la longitud de onda de la radiación infrarroja de iluminación después de su interacción con al menos una porción de la muestra; aplicar en el procesador de datos (112) al menos un modelo de predicción quimiométrica, construido cada modelo de predicción quimiométrica para vincular características tanto de datos de LIBS como de datos de iluminación a una propiedad específica diferente de la muestra, a un conjunto de datos combinado derivado de al menos una porción de los datos de LIBS y al menos una porción de los datos de iluminación para generar a partir de los mismos una determinación de la propiedad específica unida por el modelo de predicción.
7. Un método según la reivindicación 6, en el que la etapa de aplicar el al menos un modelo de predicción quimiométrica comprende aplicar un modelo de predicción quimiométrica generado para proporcionar una determinación cuantitativa de una especie diana dentro de la muestra.

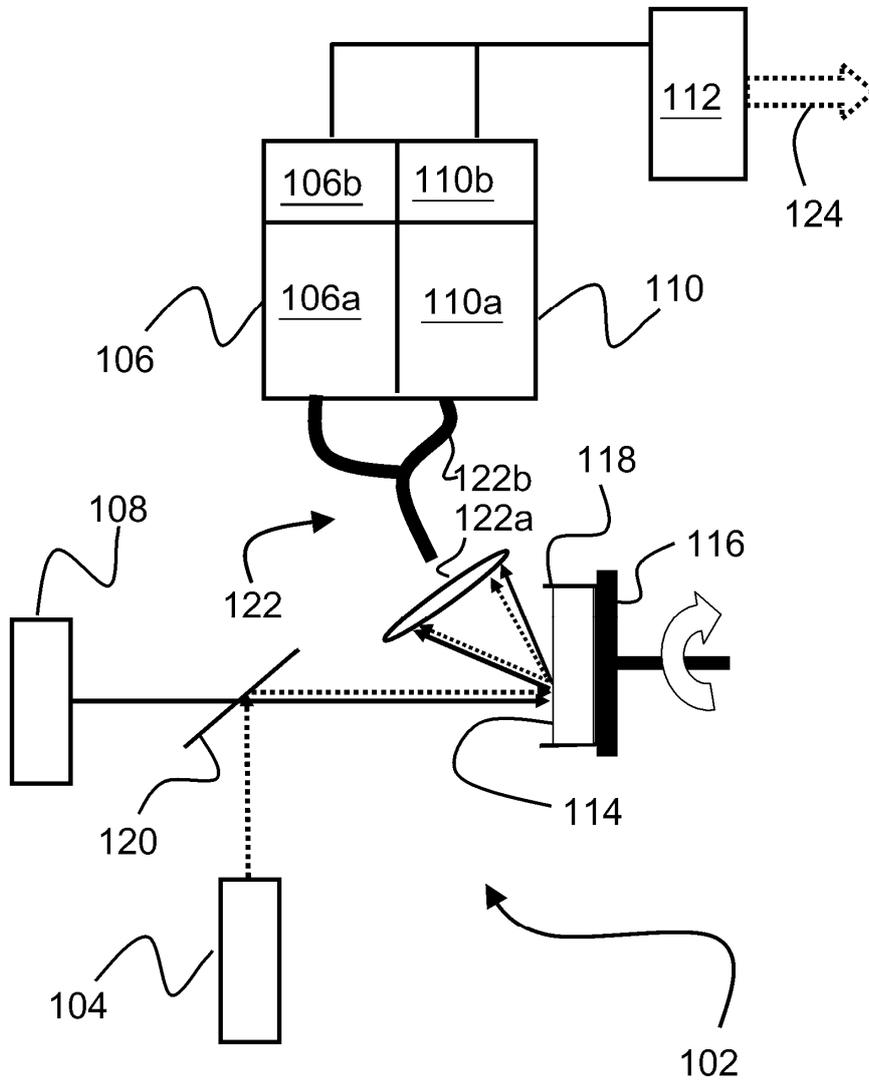


Fig. 1

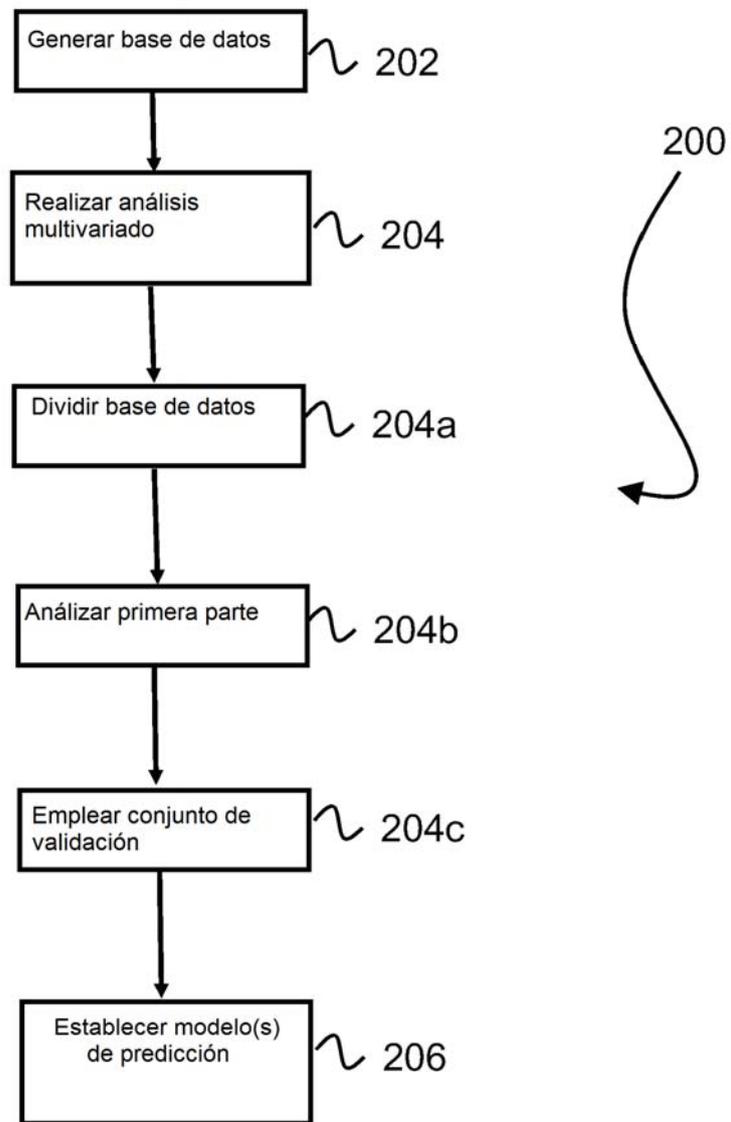


Fig. 2

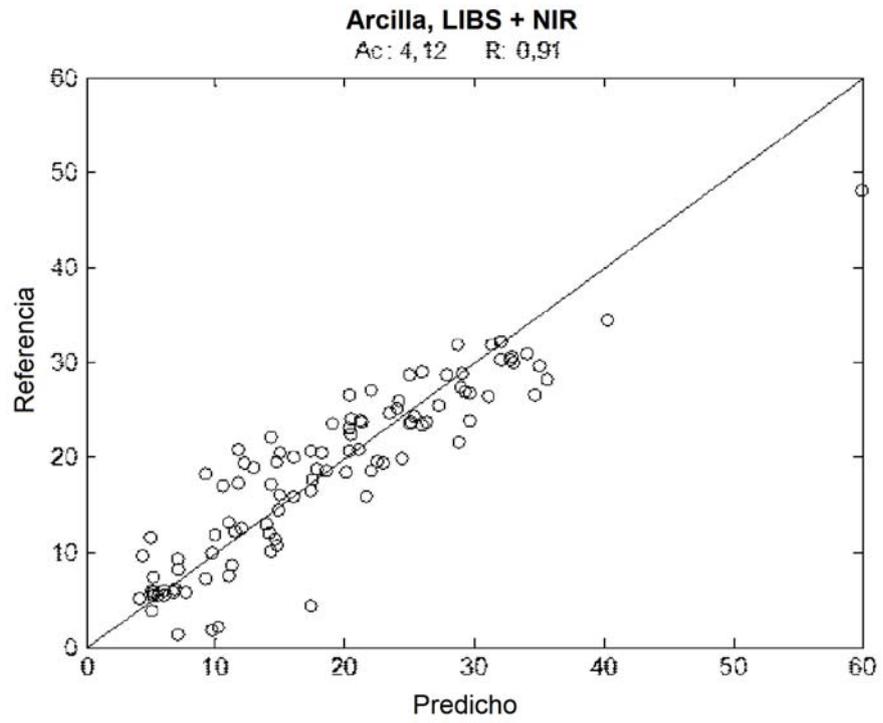


Fig. 3

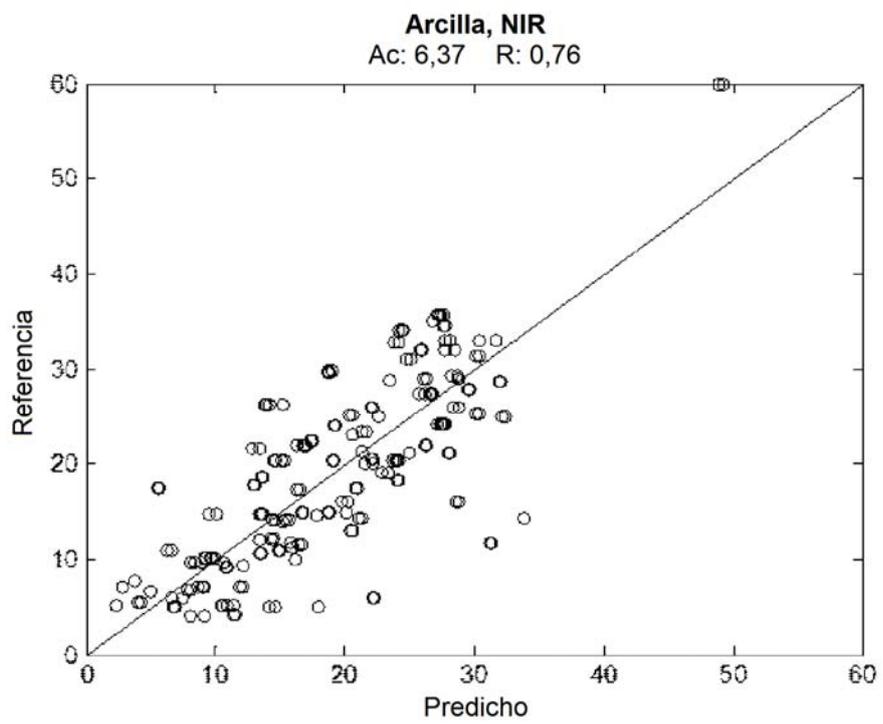


Fig. 4

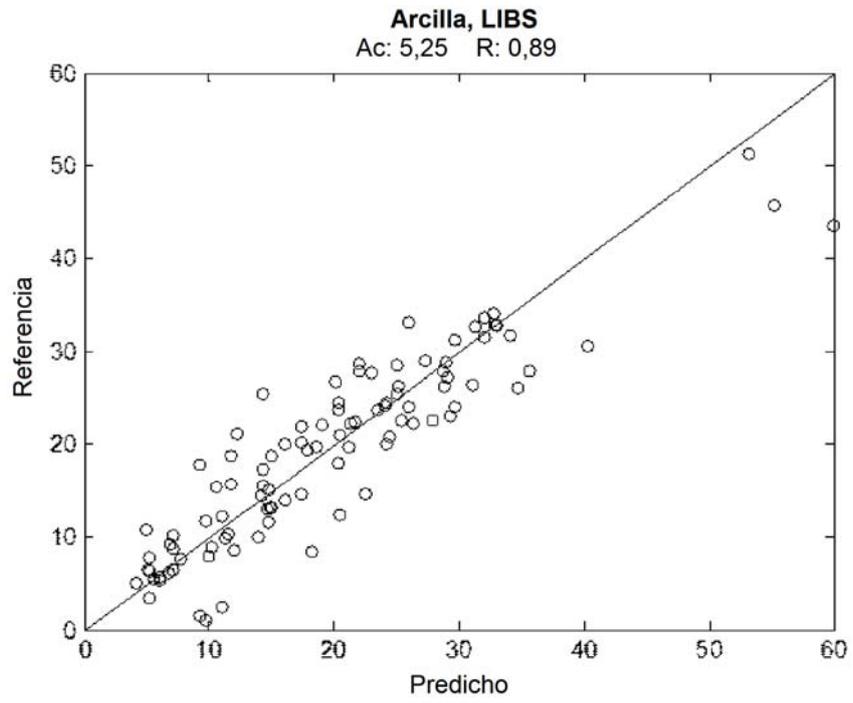


Fig. 5

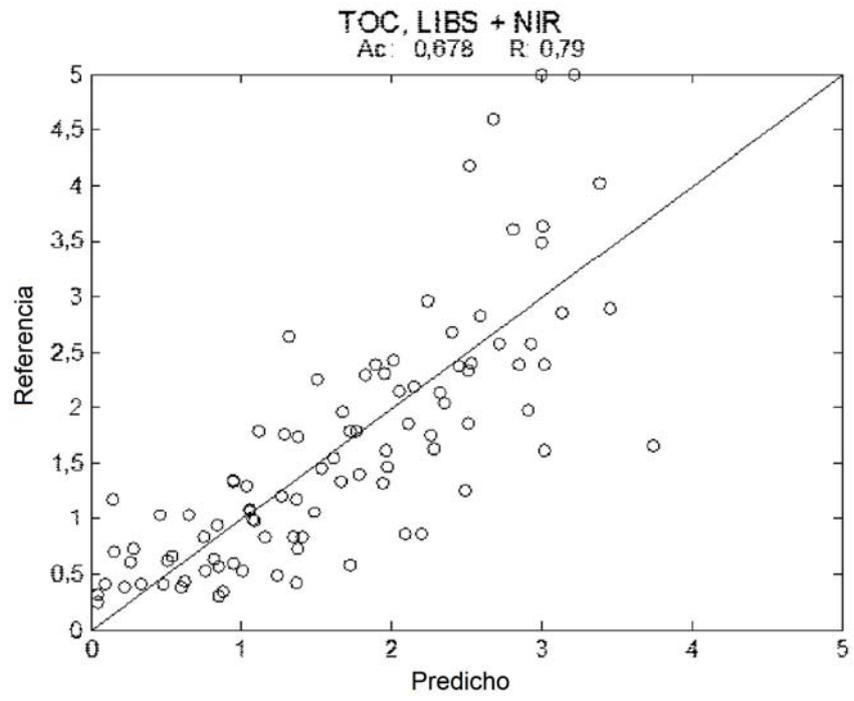


Fig. 6