

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 227**

51 Int. Cl.:

G01N 21/27 (2006.01)

G01J 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2013 PCT/EP2013/061490**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14194935**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2013 E 13729626 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3004839**

54 Título: **Procedimiento y aparato para la corrección de desviaciones de intensidad en un espectrómetro**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2020

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

72 Inventor/es:
HANSEN, PER WAABEN

74 Agente/Representante:
GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio

ES 2 774 227 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y aparato para la corrección de desviaciones de intensidad en un espectrómetro

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para calibrar un espectrómetro que define un espectro electromagnético a partir de una muestra. Más concretamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de corrección de desviaciones de intensidad en un espectrómetro.

10

Antecedentes

En la industria alimenticia, por ejemplo, en la industria láctea, a menudo resulta esencial conocer las características de diferentes productos alimenticios, como por ejemplo sus composiciones químicas y las concentraciones relacionadas. Un procedimiento para medir estas características utiliza un espectrómetro. El espectrómetro se utiliza habitualmente para medir la intensidad de la radiación electromagnética que se transmite, o se refleja mediante, un muestreo como una función de un grupo de números de onda o longitudes de onda, o una banda de números de onda, incluida en una región particular del espectro electromagnético, como por ejemplo la parte infrarroja del espectro. La posición de la banda de números de onda puede utilizarse para identificar el contenido en un muestreo por medio de su estructura química.

15

20

Los productos alimenticios que se analizarán pueden estar en forma líquida, sólida o gaseosa y contenidos en una cubeta para muestras para su análisis. Por ejemplo, los productos alimenticios líquidos pueden incluir leche, vino, crema o yogur. Asimismo, los productos alimenticios sólidos pueden comprender queso, carne, granos, etc. Si la muestra se encuentra en forma líquida o gaseosa, normalmente se conserva la muestra en una cubeta de flujo directo durante sus mediciones.

25

Un espectrómetro comprende muchos elementos ópticos sensibles, por lo que necesita someterse a un procedimiento de calibración cuidadoso anterior a su puesta en uso. Los elementos ópticos sensibles se exponen a varios tipos de desgaste, por ejemplo, inducidos por la operación del espectrómetro, como así también al cambio de las condiciones operativas, como por ejemplo cambios en las condiciones atmosféricas circundantes. Más concretamente, la intensidad y la longitud de onda requieren ser calibradas antes de que pueda iniciarse una medición confiable. Las intensidades calculadas con dos espectrómetros diferentes generalmente difieren al analizar la misma muestra debido a sus espectros de fondo diferentes. Por ejemplo, cada espectro de fondo puede comprender información acerca de la fuente electromagnética, partes ópticas en el espectrómetro como así también propiedades intrínsecas de detector. Así, resulta necesario sustraer el espectro de fondo del espectro medido para obtener un espectro independiente del espectrómetro particular utilizado.

30

35

Un problema con estos espectrómetros consiste en que cada uno de ellos requiere de calibración, que puede resultar una tarea tediosa y que consume mucho tiempo. Afortunadamente, se han desarrollado procedimientos para la estandarización de espectrómetros con el fin de solucionar este problema. En la patente estadounidense US 5.933.792 se ha informado de un procedimiento para la estandarización de un espectrómetro que produce un espectro óptico a partir de una muestra. Según el procedimiento, un espectro óptico o varios de ellos de una muestra de estandarización, como por ejemplo una mezcla de agua y propanol, se obtienen mediante un espectrómetro que va a estandarizarse, mediante el cual cada espectro óptico muestra un patrón característico en un rango de frecuencia predeterminado. Estos patrones característicos luego se comparan con patrones de referencia que constituyen las respuestas normales esperadas de la muestra de estandarización. De allí en adelante, se determina y conserva un conjunto de parámetros de estandarización, que describen la transición desde los patrones característicos generados del espectrómetro que será estandarizado a los patrones de referencia. En consecuencia, según el procedimiento divulgado en la US 5.933.792, pueden transferirse voluntariamente las calibraciones entre espectrómetros diferentes. Un espectrómetro calibrado normalmente debe recalibrarse periódicamente.

40

45

50

Sin embargo, durante su funcionamiento, la cubeta suele degradarse por acción de la muestra allí contenida, lo que ocasiona que la calibración se torne inestable con el tiempo.

55

Se divulga un procedimiento en el documento US5959738 en el que la longitud de trayecto de radiación electromagnética a través de una muestra se determina determinando por separado en diferentes longitudes de onda de la absorción de radiación electromagnética por un disolvente, en particular agua, y por un analito. Una relación entre una intensidad máxima de absorción del disolvente en diferentes longitudes de trayecto se establece y se emplea después al determinar la longitud de trayecto a través de una muestra que comprende el disolvente y una cantidad desconocida del analito.

60

Sumario de la invención

Por lo tanto, resulta un objetivo del presente concepto inventivo proveer un procedimiento mejorado para corregir las desviaciones del trayecto de una cubeta.

65

Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un aparato para la implementación de esta corrección.

5 Según un primer aspecto del presente concepto inventivo, se provee un procedimiento para la determinación de la desviación del trayecto de una cubeta según la reivindicación 1.

10 Se puede colocar un dispositivo de radiación para exponer la muestra a radiación electromagnética, que luego de la transmisión puede detectarse con un detector. Se puede disponer un detector para detectar la intensidad de la radiación electromagnética recibida a números de onda diferentes.

15 Por trayecto, o trayecto muestra, debe entenderse la distancia que atraviesa la radiación electromagnética en la muestra. El trayecto puede considerarse como el espesor de la muestra en dirección paralela a la dirección de la radiación electromagnética enviada a través de la muestra. Si la muestra se coloca en una cubeta para muestras, el trayecto muestra coincidirá con una extensión interna de la cubeta. Por lo general, se considera que la extensión interna de la cubeta es la extensión entre las paredes internas de una cubeta. En consecuencia, los términos trayecto de cubeta y trayecto muestra pueden utilizarse indistintamente. Obviamente, como la extensión interna de la cubeta puede variar en sus paredes internas, también el trayecto muestra puede variar en consecuencia. En un ejemplo ilustrativo no limitativo, una cubeta trayecto típica posee una extensión de entre 30 micrómetros a 60 micrómetros.

20 Por desviación del trayecto debe entenderse una desviación desde un valor nominal, o un valor de referencia, del trayecto. Por ejemplo, el valor de referencia del trayecto puede ser un trayecto en un instante determinado. En un ejemplo ilustrativo no limitativo, una desviación del trayecto típica a determinarse según el procedimiento de invención se ubica entre 1 y 5 micrómetros.

25 Debe entenderse que una vez que se determina la desviación del trayecto, el trayecto también puede determinarse aumentando o disminuyendo la desviación del trayecto a un valor de referencia del trayecto. Puede observarse que, conforme a una forma de realización alternativa, el procedimiento de la presente invención puede utilizarse para determinar un valor absoluto del trayecto de un muestreo al relacionarlo con la diferencia.

30 El primero y el segundo número de onda pueden corresponderse con una banda de absorción de radiación electromagnética de un líquido de referencia, o como mínimo de un componente del líquido de referencia. Preferentemente, este líquido presenta una absorción sustancial en un rango de números de onda bien definido. Los ejemplos de líquidos de referencia incluyen agua y aceites minerales.

35 Claramente, en lugar de expresar la información espectral acerca de la radiación electromagnética en términos del número de onda, uno puede utilizar la longitud o la frecuencia de onda. Incluso, la pluralidad de números de onda puede ser un conjunto discreto de números de onda, o también, una serie continua de números de onda. Preferentemente, la radiación electromagnética es policromática, pero también resulta posible igualmente una radiación monocromática. Asimismo, se supone que, en lugar de determinar la absorción electromagnética en la muestra, puede correctamente determinarse la intensidad o transmisión electromagnética.

40 De acuerdo con la presente invención, la desviación del trayecto de la muestra puede determinarse sobre la base de la diferencia entre el primer número de onda y el segundo número de onda, que implica que cuando resulta aplicable el presente procedimiento, el procedimiento descrito en la patente estadounidense US 5.933.792 puede volverse redundante. Más concretamente, con el fin de corregir una desviación del trayecto, no es necesario utilizar una muestra de normalización, como por ejemplo una mezcla de agua y propanol. De este modo, la presente invención puede ser conveniente cuando resulta difícil introducir el espectrómetro en la muestra de normalización. Ello puede ocurrir cuando el espectrómetro forma parte de un proceso en línea y es complicado acceder.

45 Asimismo, resulta innecesario comparar el parámetro característico del espectro medido en relación con un patrón de referencia. De este modo, se provee un procedimiento mejorado para corregir las desviaciones del trayecto de una cubeta. Asimismo, considerando la ley de Beer-Lambert, que describe una relación entre la intensidad estimada y el trayecto, las desviaciones de intensidad o, de modo alternativo, las desviaciones de absorbencia, en consecuencia, pueden corregirse mediante el concepto inventivo.

50 En determinadas circunstancias, puede resultar difícil o imposible estimar la intensidad de un grupo químico funcional específico, debido a una absorción sustancial en un rango de números de onda específico. Sin embargo, por medio del procedimiento de la presente invención, también se puede determinar la amplitud de este rango, que a su vez puede estar relacionado con la desviación del trayecto. De este modo, la desviación del trayecto puede determinarse, con cierto grado de precisión, aún en regiones de números de onda regiones donde se encuentra presente una absorción sustancial, donde la señal de intensidad puede estar sustancialmente saturada (o por debajo del ruido de fondo dependiendo de cómo se realiza la medición).

65 Una ventaja adicional de la presente invención consiste en que se provee un procedimiento para detectar la

desviación del trayecto sobre la base de un espectro individual de un muestreo, por ejemplo, un líquido de referencia.

5 Aún otra ventaja de la presente invención es que no requiere especialización en el arte de manipular la muestra de normalización. Asimismo, el procedimiento de la presente invención puede aplicarse a entornos operativos que están menos normalizados. Por ejemplo, puede haber requisitos más débiles respecto de un grupo de temperaturas de funcionamiento del espectrómetro.

10 Opcionalmente, la desviación del trayecto puede calcularse mediante la determinación de una pluralidad de niveles de absorción y una pluralidad de números de onda relacionados.

15 Conforme a un modo de realización, la radiación electromagnética es radiación infrarroja. En este caso, la región espectral que se analizará afecta al espectro infrarrojo, es decir, números de onda comprendidos en el rango de aproximadamente $14\,000\text{ cm}^{-1}$ y el rango 10 cm^{-1} , correspondientes a longitudes de onda comprendidos en el rango de 700 nanómetros a 1 milímetro, respectivamente. En particular, puede utilizarse radiación infrarroja media con longitudes de onda que oscilan entre 3 y 10 micrómetros. Una ventaja de utilizar radiación infrarroja consiste en que la espectroscopía infrarroja es simple y confiable. Asimismo, la mayoría de los componentes orgánicos se absorben en la parte infrarroja del espectro. Conforme a un modo de realización, la absorción se determina mediante Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier. En el caso de la espectroscopía IR, puede utilizarse un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR). Según modos de realización alternativos, la absorción se determina mediante otros tipos de espectroscopía, como por ejemplo espectroscopía de dispersión.

20 Conforme a un modo de realización, el primer y el segundo nivel de absorción son los mismos. El primer y el segundo nivel de absorción pueden ser los mismos hasta un nivel de precisión predeterminado.

25 Conforme a un modo de realización, el primer y el segundo número de onda corresponden a posiciones en las pendientes de una banda de absorción de radiación electromagnética de agua. Aquí, la muestra puede comprender agua, preferentemente en forma líquida. En un ejemplo, toda la muestra está formada por agua. En otro ejemplo, solo una parte de la muestra comprende agua. La banda de absorción de agua empleada puede ser la banda espectral centrada en el número de onda 1640 cm^{-1} , que se encuentra asociado con la oscilación O-H de la vibración del agua. Sin embargo, resultan viables, asimismo, otras bandas de absorción del agua. La primera y la segunda longitud de onda pueden corresponderse con los puntos extremos de la banda de agua. Una ventaja de este modo de realización consiste en que el agua es de fácil acceso en un entorno operativo típico en el que puede aplicarse el procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, cuando se utiliza espectroscopía del infrarrojo medio para medir líquidos, como por ejemplo leche y vino, normalmente el agua se introduce en una cubeta al realizar las mediciones de referencia. Esto se compara con la introducción de la muestra de normalización que se ha descrito anteriormente en el estado de la técnica que en general comprende un tipo de líquido muy específico, que es un componente adicional necesario para la estandarización de los espectrómetros, y que puede no resultar de fácil acceso para el usuario de un aparato que requiere calibración. De este modo, las potenciales desviaciones del trayecto de una cubeta pueden corregirse únicamente sobre la base de información del espectro del agua. Otra ventaja de este modo de realización consiste en que el agua es pura, o mínimamente de fácil purificación.

30 Conforme a un modo de realización, el procedimiento asimismo comprende la acción de estimar un espectro de fondo mediante la determinación de un tercer número de onda relacionado con un tercer nivel de absorción y un cuarto número de onda relacionado con un cuarto nivel de absorción. El tercer y el cuarto nivel de absorción pueden estar ubicados, como máximo, en un lote con el número de onda sobre el eje horizontal, o cerca de él, y la intensidad sobre el eje vertical. El espectro de fondo estimado puede considerarse como lo suficientemente cercano a un verdadero espectro de fondo si se reúne un conjunto de criterios predeterminados. Por medio del espectro de fondo, se puede normalizar un espectro detector en bruto, sin corrección, por ejemplo, un espectro con un solo haz de luz.

35 Según un modo de realización alternativo, el espectro de fondo puede determinarse utilizando una medición de aire, por ejemplo, una medida en la que una cubeta solo comprenda aire. En este caso, la muestra se encuentra ausente durante el análisis espectral, y un espectro con un solo haz de luz posee información solamente acerca de la muestra de la cubeta, del aire dentro de la cubeta, el reflejo de los espejos, el espectro de emisión de la fuente electromagnética, la sensibilidad del detector, etc. En este caso, se puede utilizar un interferómetro Michelson, que comprende un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil.

40 Conforme a un modo de realización, la estimación comprende la acción de expresar el espectro de fondo como un polinomio de orden N , utilizando el tercer y cuarto números de onda determinados y el tercer y el cuarto nivel de absorción. N puede ser cualquier entero natural. A los fines de unicidad, las constantes $N+1$ necesitan ser identificadas para un polinomio de grado N . En consecuencia, resulta necesario identificar pares de números (k_n, A_n) $N+1$, $n=0,1,2,\dots,N$, donde A_n es la absorbancia en el número de onda k_n . Según otro modo de realización alternativo, la estimación comprende la acción de expresar el espectro de fondo como una función matemática de una sola variable.

60

65

Conforme a un modo de realización, la acción de determinar la desviación del trayecto se implementa asumiendo una relación lineal entre la desviación del trayecto y la diferencia D entre dos números de onda. Por medio de esta suposición, se deben fijar dos parámetros, es decir a y b, que describen una pendiente y un punto de intercepción, respectivamente. Se supone que la relación lineal es aproximadamente cierta al menos dentro de un rango de números de onda y trayectos específicos. En este rango, los parámetros a y b son constantes. Los parámetros a y b pueden ajustarse una vez y para siempre para un espectrómetro particular. Por ejemplo, a y b pueden determinarse estableciendo una correlación entre la diferencia D con el trayecto establecido a partir del procedimiento descrito en la patente estadounidense US 5.993.792. De modo alternativo, a y b pueden sufrir variaciones con el tiempo. Por ejemplo, a y b pueden actualizarse permanentemente cada vez que se realiza una calibración del espectrómetro.

Conforme a un modo de realización, la desviación del trayecto definida se emplea para detectar la presencia de aire en la muestra. El aire puede estar en la forma de burbujas de aire que diluyen eficazmente la concentración del material relacionado con la banda de absorción sobre la que se realizan las mediciones. Una ventaja de este modo de realización consiste en que, debido a que el trayecto parece ser menor en presencia de aire, las señales de la presencia de aire en la muestra difieren del uso normal, que en realidad producen un incremento en el trayecto, de una cubeta que conserva la muestra. De este modo, la desviación evidente del trayecto constituye un claro indicio de la presencia de aire en la muestra o una cubeta, y puede haberse eliminado el aire.

Conforme a un segundo aspecto de la invención, se provee un aparato para determinar una desviación del trayecto de una cubeta según la reivindicación 11.

Los detalles y ventajas del segundo aspecto de la invención son mayormente análogos a aquellos del primer aspecto de la invención, donde se hace referencia a lo anterior. Asimismo, puede observarse que conforme a un modo de realización la muestra se coloca dentro del aparato. Conforme a otro modo de realización la muestra se coloca en el exterior del aparato.

En general, todos los términos utilizados en las reivindicaciones deben interpretarse conforme a su significado común en el campo de la técnica, salvo que específicamente aquí se indique lo contrario. Todas las referencias a "un/una/el/la [elemento, dispositivo, componente, medios, etapa, etc.]" deben interpretarse abiertamente en referencia a como mínimo una instancia de dicho elemento, dispositivo, componente, medios, etapa, etc., salvo que específicamente se indique lo contrario.

Breve descripción de los dibujos

Lo anteriormente descrito, como así también los objetos, características y ventajas complementarias de la presente invención, se podrán comprender con mayor claridad a través de la siguiente descripción detallada ilustrativa, aunque no limitativa de modos de realizaciones preferidas de la presente invención, con referencia a las ilustraciones anexas, en donde los mismos numerales de referencia serán utilizados para elementos similares, en donde:

la Fig. 1 ilustra en forma esquemática un modo de realización del aparato de la invención que comprende un mecanismo de muestra que se analizará.

La Fig. 2 es una vista superior transversal esquemática del mecanismo de la muestra que se presenta en la Fig. 1.

La Fig. 3 es un diagrama de bloques que ilustra un procedimiento para corregir las desviaciones de intensidad conforme a un modo de realización.

La Fig. 4 es un diagrama de bloques que ilustra un procedimiento para determinar un espectro de fondo corregido conforme a un modo de realización.

La Fig. 5 es una representación gráfica de un espectro con un haz de luz sencillo de agua, en donde la intensidad transformada \log_{10} se representa frente a un número de onda.

La Fig. 6 es una representación gráfica de un espectro monohaz de agua conforme a la Fig. 5 junto con un espectro de fondo estimado.

La Fig. 7 es una representación gráfica de un espectro de fondo corregido siguiendo los espectros presentados en la Fig. 6.

Descripción detallada de modos de realizaciones preferidas

A continuación, se describe un modo de realización del aparato de la invención 100 con referencia a las Figs. 1 y 2 en el contexto de la espectroscopía de absorción. El aparato 100 comprende un dispositivo de radiación 200, un mecanismo interferométrico 300, a detector 400 y un dispositivo de medición 500. Asimismo, un mecanismo de la muestra 600 que será analizado se coloca en el aparato 100.

El dispositivo de radiación 200 comprende una fuente de radiación 210 que se dispone para emitir una radiación infrarroja policromática en la dirección según lo señalado por la letra R en las Figs. 1 y 2.

El mecanismo interferométrico 300 comprende el equipamiento necesario para la implementación de la

espectroscopia infrarroja transformada de Fourier, como es bien conocido por una persona experta en la técnica. Por ejemplo, el mecanismo interferométrico 300 comprende un colimador que concentra la radiación infrarroja y el equipamiento complementario comprendido en un interferómetro, por ejemplo, componentes ópticos como por ejemplo espejos y lentes.

5 El detector 400 se encuentra dispuesto para detectar la radiación infrarroja de entrada que se transmite mediante el mecanismo de la muestra 600, que se describirá con mayor detalle a continuación.

10 El dispositivo de medición 500 comprende una computadora 510 que se conecta al detector 400 para recolectar la información no procesada de la radiación infrarroja detectada. Por medio de esta corrección, el dispositivo de medición 500 se ha dispuesto para determinar una transmisión en una discreta cantidad de canales ubicados equidistantemente a lo largo del eje de número de onda. La computadora 510 comprende un procesador para procesar la información recogida, software de computación adecuado, como así también el equipamiento complementario bien conocido por una persona experta en la técnica. Asimismo, la computadora 510 está preparada para almacenar la información recogida y los datos procesados en una memoria. Conforme al presente modo de realización, una rutina utilizando los algoritmos de transformada de Fourier se emplea para transformar la información no procesada del detector 400 en datos sobre la intensidad como una función del número de onda. Asimismo, la computadora 510 está preparada para presentar la información en forma gráfica en términos de gráficos en dos dimensiones, véanse las Figs. 5-7 debajo.

20 El dispositivo de radiación 200, el mecanismo interferométrico 300, el detector 400 y el dispositivo de medición 500 a continuación serán referidos como un espectrómetro FTIR (*Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier*), o simplemente un espectrómetro. Asimismo, debajo se describe un procedimiento para corregir las desviaciones de intensidad de este espectrómetro FTIR.

25 El mecanismo de la muestra 600 se encuentra ubicado entre el mecanismo interferométrico 300 y el detector 400. Además, el mecanismo de la muestra 600 está preparado para contener una muestra líquida que será analizada espectralmente permitiendo que la radiación infrarroja se transmita a través de él. Por ejemplo, la muestra líquida puede ser leche o vino. En el presente modo de realización, la muestra líquida comprende agua 610 que funciona como un líquido de referencia y se emplea para realizar correcciones de desviaciones de trayectos de la cubeta, véase más debajo. La muestra de agua 610 se encuentra ubicada en una cubeta 620 que en parte se encuentra hecha de fluoruro de calcio. A la superficie exterior de una cubeta 620 se le ha dado la forma de un paralelepípedo rectangular. La cubeta 620 comprende paredes internas 630, elementos de ventana 640, espaciadores 650, cavidades 660 y un espacio de la muestra 622 para contener la muestra 610, sírvase observar la vista superior transversal de la Fig. 2. Es evidente que las paredes internas 630 y los elementos de ventana 640 son transparentes a la radiación infrarroja que es enviada a través de la muestra 610. Puede observarse que los espaciadores 650 no necesitan ser transparentes. Por ejemplo, los espaciadores 650 pueden estar compuestos de plástico. El volumen del espacio de la muestra 622 puede variar según la extensión de los espaciadores 650. De hecho, los espaciadores 650 crean el trayecto de una cubeta 620. Además, se provee una entrada 670 para introducir la muestra 610 en el espacio de la muestra 622 y una salida 680 para eliminar la muestra 610 del espacio 622. Conforme al presente modo de realización, se mantiene en movimiento la muestra 610 durante la medición, circulando desde la entrada 670 hacia la salida 680 por el espacio de la muestra 622, como se indica en el gráfico de flechas de la Fig. 2. Conforme a una forma de realización alternativa, sin embargo, la muestra 610 se mantiene inmóvil en el espacio de la muestra 622 durante la medición. La muestra 610 se encuentra ubicada en un entorno a temperatura ambiente. La temperatura de la muestra se ajusta notablemente durante el análisis espectral.

50 Se denomina trayecto a la distancia recorrida por la radiación infrarroja en el espacio de la muestra 622. Debido a que la radiación se transmite a través de la muestra 610 en ángulos rectos con respecto a un borde lateral de una cubeta 620, en dirección R en la Fig. 1 y Fig. 2, el trayecto L coincide con una extensión longitudinal externa de una cubeta 620, entre los elementos de ventana 640. Si una cubeta 620 se desgasta, se modificará el trayecto L (aumento).

55 En efecto, debido a que los elementos de ventana 640 en contacto con la muestra de agua 610 están hechos de fluoruro de calcio, se disolverán con el tiempo. Durante su vida útil, la cubeta 620 puede asimismo deteriorarse por acción de otras sustancias químicas. Por ejemplo, el espesor T (véase la Fig. 2) de los elementos de ventana 640 será menor con el tiempo. En consecuencia, el trayecto L se incrementará con el tiempo, dando lugar a la desviación de los trayectos. Asimismo, puede observarse que las cubetas ubicadas en diferentes aparatos del tipo 100 en general presentan trayectos diferentes. Por ejemplo, unos trayectos diferentes pueden resultar de la disolución de las cubetas en diferentes grados, aún si las cubetas han sido muy similares a algún punto en el tiempo. Asimismo, la extensión de los espaciadores 650 puede variar entre diferentes cubetas 620, dando lugar así a trayectos variados. En consecuencia, con el fin de hacer las características de los diferentes aparatos 100 más similares, la variación de los trayectos requiere compensación.

65 Con referencia a los diagramas de bloques en las Figs. 3 y 4 y los bloques en las Figs. 5-7, se describirá el procedimiento para corregir las desviaciones de intensidad en el espectrómetro FTIR. Las Figs. 5-7 ilustran diferentes espectros en un ejemplo relacionado con un análisis espectral utilizando una cubeta específica. Como

podrá comprenderse más adelante, la corrección de una desviación del trayecto asimismo implica una corrección de la desviación de la intensidad. Conforme al presente modo de realización ejemplar, el procedimiento utiliza el espectro de agua para detectar desviaciones en los trayectos de una cubeta. Sin embargo, se podrá apreciar que se pueden utilizar otras bandas de absorción en un muestreo considerando que preferentemente la concentración del material en aquella muestra causa que la banda de absorción sea constante entre las mediciones o al menos conocida de modo que puedan considerarse las variaciones de intensidad originadas en cualquier cambio en la concentración entre muestras para la corrección de la desviación del trayecto conforme a la presente invención. Luego de que se ha corregido el espectrómetro utilizando las mediciones tomadas en la muestra de agua, este puede utilizarse para mediciones en otras muestras líquidas, como por ejemplo leche o vino.

El procedimiento (Cuadro 700) comprende una exposición de la muestra de agua 610 a radiación infrarroja policromática (Cuadro 710) desde el dispositivo de radiación 200. La radiación se ilustra con líneas onduladas en las Fig. 1 y Fig. 2. El detector 400 detecta la radiación infrarroja de entrada que se ha transmitido a través del mecanismo interferométrico 300, la muestra de agua 610 como así también de una cubeta 620, determinando así (Cuadro 720) los niveles de intensidad de los números de onda en el rango entre 1000 cm^{-1} y 5000 cm^{-1} , empleando el dispositivo de medición 500. Más concretamente, se determinan los niveles de intensidad para un conjunto discreto de números de onda k_n distribuidos equidistantemente en este rango, en donde $n=1,2,\dots,N$. Es decir, en detalle, la fórmula $k_n=1000+4000\cdot(n-1)/(N-1)$ puede utilizarse para la distribución de los números de onda. Por ejemplo, $N=2000$, pero otros valores de N son igualmente válidos. Preferentemente, los números de onda k_n se hallan separados con espacios iguales ya que se ha utilizado un algoritmo transformado de Fourier. La información sobre la intensidad y sobre el número de onda se encuentra almacenada en la memoria de la computadora 510.

Los niveles de intensidad de transformada \log_{10} resultante I_n se ilustran en la Fig. 5 en contraste con los números de onda k_n . El nivel de intensidad transformado por \log será indistintamente denominado como nivel de intensidad. El espectro en la Fig. 5, señalado como una curva de interpolación en un gráfico de dos dimensiones, con la intensidad sobre el eje vertical y el número de onda correspondiente sobre el eje espectral horizontal, se ha denominado espectro monohaz. Conforme a una presentación gráfica de un modo alternativo, el gráfico puede ser un diagrama de dispersión.

Se asume que se ha calibrado, o corregido, el eje espectral al grado de precisión deseado. En particular, el eje espectral del espectrómetro puede calibrarse mediante un procedimiento que carece de una muestra de normalización.

A continuación, el espectro monohaz requiere corrección debido al fondo y los obstáculos presentes en el trayecto óptico de la radiación infrarroja emitida desde el dispositivo de radiación 200. Por ejemplo, las propiedades de la fuente 210, el mecanismo interferométrico 300, el detector 400 y la cubeta 620 pueden influenciar el espectro de fondo.

El procedimiento para la determinación de un espectro de fondo corregido (Cuadro 800) se explica aquí con mayor detalle conforme al presente modo de realización con referencia a la Fig.4 y las Figs. 5-7.

Una vez que el espectro monohaz se ha definido (Cuadro 810) como se ha descrito anteriormente, se determinan tres regiones a lo largo de la curva de la Fig. 5 (Cuadro 820) en regiones de I_n espectralmente inertes. Por región espectralmente inerte se entiende, en el presente contexto, una región en la que la absorción originada en la presencia de agua es inferior o queda básicamente ausente. Las tres regiones inertes se señalan en la Fig. 6 por áreas de espesor. El procedimiento para la determinación de los tres puntos a lo largo de la curva se implementa en forma automática mediante una rutina secundaria en la computadora 510 y los puntos se almacenan en su memoria. Los puntos en estas tres regiones se encuentran identificados mediante el par de números (k' , I'), (k'' , I'') y (k''' , I'''), correspondientes a la ubicación de los puntos en las regiones inertes sobre los ejes horizontal y vertical, respectivamente, en la Fig. 6. k' , I' , k'' , I'' , k''' e I''' pueden ser escalares o vectores, según la cantidad de puntos seleccionados dentro de cada región. Los números de onda k' , k'' , y k''' son elegidos de un conjunto k_n , y las intensidades I' , I'' , e I''' son elegidas de un conjunto I_n , en donde $n=1,\dots,N$. Conforme al presente modo de realización, cualquiera de los pares (k' , I'), (k'' , I'') y (k''' , I''') dentro de sus respectivas áreas engrosadas de la Fig. 6 pueden utilizarse para representar los puntos. Según modos de realización alternativos, sin embargo, los pares son aceptables solo si cumplen determinados criterios. Uno de estos criterios puede ser que cada uno de los puntos (k' , I'), (k'' , I'') y (k''' , I''') debe estar ubicado lo suficientemente cerca del máximo de la curva de interpolación que conecta los puntos I_n .

En el presente ejemplo, se ha seleccionado solo un punto de cada región. Conforme a una forma de realización alternativa, se emplea una pluralidad de puntos en cada región espectralmente inerte para estimar el espectro de fondo. En un ejemplo no-limitativo, se utilizan 20 puntos en cada región. La pluralidad de puntos puede utilizarse para determinar el espectro de fondo, por ejemplo, por medio del esquema de aproximación que mejor se adapte, como, por ejemplo, el procedimiento de mínimos cuadrados.

Con el fin de estimar el espectro de fondo en términos de una función continua $B(k)$, con intensidad de fondo como una función de un número de onda k , se realiza el siguiente *ansatz*:

$$B(k)=\alpha+\beta\cdot k+\gamma\cdot k^2.$$

5 Conste que, conforme al presente modo de realización, el espectro de fondo estimado es transformado por log. De este modo, se simula el espectro de fondo con polinomio de segundo grado para el que se deben definir tres coeficientes α , β e γ . Los coeficientes se determinan solicitando $B(k')=I'$, $B(k'')=I''$ y $B(k''')=I'''$. El espectro de fondo estimado resultante, en términos de la función $B(k)$ (Cuadro 830), se encuentra trazado en la Fig. 6 junto con el espectro monohaz. La información asociada a la función $B(k)$ se encuentra almacenada en la memoria de la computadora 510.

10 Puede observarse que el polinomio puede determinarse utilizando otras técnicas de aproximación de ajuste de la curva. Por ejemplo, puede utilizarse el esquema de aproximación que mejor se adapte. Asimismo, puede utilizarse un polinomio de un grado diferente. Asimismo, una cantidad diferente de regiones puede utilizarse.

15 Por lo tanto, la función continua $B(k)$ asigna un conjunto de puntos (k_n, B_n) , $n=1, \dots, N$, conforme a la relación $B_n=B(k_n)$, en donde B_n representa al espectro de fondo estimado al número de onda k_n .

20 A continuación, la computadora 510 realiza una prueba de rutina (Cuadro 835) con el fin de garantizar que el espectro de fondo estimado sea lo suficientemente preciso conforme a un conjunto de condiciones predeterminadas. Si las condiciones no se cumplen, se puede repetir el procedimiento de encontrar un espectro de fondo estimado. Por ejemplo, puede utilizarse un tipo de polinomio de grado diferente.

25 El espectro de fondo corregido luego finalmente se determina (Cuadro 840) mediante una subrutina en la computadora 510 formando la diferencia $C_n = I_n - B_n$. La función discreta C_n se traza en la Fig. 7 en contraste con los números de onda k_n . Nótese $C_k = C_{k'} = C_{k''} = 0$, que puede ser interpretada como la absorbancia estimada en cero a estos números de onda. La información asociada con la función C_n se encuentra almacenada en la memoria de la computadora 510.

30 Según modos de realización alternativos, pueden utilizarse otros procedimientos para la determinación del espectro de fondo corregido. Por ejemplo, una función de interpolación continua $I^{sb}(k)$ puede utilizarse para representar el espectro monohaz en lugar del conjunto discreto I_n . Los pares de números (k_n, I_n) para $n=1, \dots, N$ pueden determinar la función $I^{sb}(k)$ para el espectro monohaz en términos del número de onda k . $I^{sb}(k)$ puede determinarse por medio de una subrutina en la computadora 510 y puede ser almacenada en su memoria. En un ejemplo, la función $I^{sb}(k)$ es una función de interpolación de trozos lineales y atraviesa todos los puntos (k_n, I_n) . En otro ejemplo, la función $I^{sb}(k)$ es una función armónica que se determina a partir de técnicas que mejor se adaptan utilizando el conjunto de información (k_n, I_n) . En este último caso, se requiere que la función pase $I^{sb}(k)$ lo suficientemente cerca de los puntos (k_n, I_n) conforme al nivel de precisión predeterminado. Debe entenderse que otros procedimientos de determinación $I^{sb}(k)$ son igualmente válidos. Utilizando la función $I^{sb}(k)$, el espectro de fondo corregido puede expresarse como una función continua $C(k) = I^{sb}(k) - B(k)$.

40 Una vez que se determina el espectro de fondo corregido, la computadora 510 inicia una subrutina para localizar la banda de agua centrada rodeando el número de onda 1640 cm^{-1} (Cuadro 730). En esta etapa, se analiza la información corregida sobre el fondo. De modo alternativo, la subrutina puede ser manual, por ejemplo, realizada mediante inspección del espectro de fondo corregido visualmente. En la Fig. 7, la banda de agua se identifica como el valle que rodea el número de onda 1640 cm^{-1} . Esta banda de agua se asocia con la oscilación O-H de la vibración del agua. La información acerca de la ubicación de la banda de agua se encuentra almacenada en la memoria de la computadora 510.

50 Opcionalmente, el espectro de fondo corregido puede ser a su vez corregido teniendo en cuenta las variaciones ocasionadas por cantidades externas, como por ejemplo la temperatura, la humedad del aire y la presión del aire. En un ejemplo, las variaciones de como mínimo una de estas cantidades se induce durante una o varias mediciones sobre la muestra y requieren corrección. En otro ejemplo, el espectro obtenido en una primera cantidad externa se transforma en un espectro que es válido en una segunda cantidad externa.

55 Conforme a la ley de Beer-Lambert, la intensidad transformada por log es linealmente proporcional a la concentración del agua como así también al trayecto muestra. Más concretamente, la absorbancia $A = \log_{10}(I_0/I)$ en condiciones adecuadas desarrolla aproximadamente la relación $A = \epsilon \cdot c \cdot L$, en donde ϵ es actividad de la absorbancia molar, c es la concentración del material en la muestra que origina la absorción así monitoreada y L es el trayecto. Aquí, I_0 es la intensidad de la radiación electromagnética a través de una célula de referencia y I representa la intensidad de la radiación electromagnética luego de su transmisión a través de la muestra. Debido a que la concentración c de agua es constante (en una muestra de agua), la intensidad se encuentra linealmente correlacionada con el trayecto. Se podrá apreciar que esta correlación lineal existirá en toda banda de absorción monitoreada en un procedimiento conforme a la presente invención siempre que la concentración del material en la muestra que produce la absorción se mantenga constante entre muestras y entre mediciones. En el caso del agua, resulta difícil, o casi imposible, estimar la intensidad de la banda de agua a un número de onda 1640 cm^{-1} , ya que la absorción de agua en una cubeta de trayecto habitualmente utilizada es sustancial y la señal, en consecuencia, se

satura o como mínimo se acerca a saturarse.

Sin perjuicio de ello, el inventor ha descubierto que un cambio en el trayecto no solo afecta a la intensidad de la banda de absorción relevante (en el presente modo de realización, una banda de absorción de agua) sino asimismo a su ancho. En efecto, una relación entre el ancho de la banda de absorción (aquí una absorción de agua) y la desviación del trayecto puede establecerse del modo que se explica a continuación con más detalle.

Con el fin de determinar el ancho de la banda de agua, se determina un valor fijo C_D de la intensidad corregida del fondo. Por ejemplo, el C_D puede recuperarse (Cuadro 740) de una base de datos que se encuentra almacenada en la memoria de la computadora 510. Más concretamente, el ancho de la banda de agua debe determinarse en la intensidad C_D . Se selecciona el valor de modo tal que la línea $C=C_D$ intersecta la banda de agua a una distancia predeterminada desde el mínimo del valle. En el mínimo del valle, existe normalmente una cantidad sustancial de ruido (que no se ve en la Fig. 7) que puede evitar una determinación lo suficientemente precisa del ancho. La distancia predeterminada puede ajustarse a partir de un conjunto de requisitos. De modo alternativo, la distancia predeterminada puede seleccionarse de un listado de números fijos almacenados en la memoria de la computadora 510. En el presente ejemplo, se selecciona el valor $C_D=-2$ y la línea $C=C_D$ se traza en la Fig. 7.

La línea $C=C_D$ cruza la intensidad del fondo corregida C_n en los números de onda k_L y k_R , véase la Fig. 7. Se determinan los números de onda k_L y k_R de la izquierda y de la derecha (Cuadro 750) y, posteriormente, el ancho de la banda de agua se determina mediante la formación de la diferencia $D= k_R-k_L$ (Cuadro 760). Las determinaciones se determinan mediante subrutinas implementadas en la computadora 510. La información acerca de k_L , k_R y D se encuentra almacenada en la memoria de la computadora 510. En el ejemplo ahora en consideración, con el espectro dado en la Fig. 7, se establece que $k_L=1594,70 \text{ cm}^{-1}$, $k_R=1695,82 \text{ cm}^{-1}$ y $D=101,12 \text{ cm}^{-1}$.

Nótese que la línea continua $C=C_D$ normalmente no cruza un valor C_n específico discreto, en donde se requiere la adopción de un esquema de aproximación bien conocido por una persona experta en la técnica. Por ejemplo, si la línea $C=C_D$ atraviesa aproximadamente una intensidad ubicada entre C_m y C_{m+1} , a un valor del número de onda ubicado entre k_m y k_{m+1} , los valores de intensidad para números de onda entre k_m y k_{m+1} pueden ser aproximados por una línea recta $C_{\text{line}}(k)$ que comprenda $C_{\text{line}}(k_m)= C_m$ y $C_{\text{line}}(k_{m+1})= C_{m+1}$. Por el contrario, si la función continua $C(k)$ se utiliza para representar el espectro de fondo corregido, los valores de k por los que la línea $C=C_D$ cruza $C(k)$ son únicos. Luego, se determina un valor nominal D_{nom} para el ancho de la banda de agua. Por ejemplo, D_{nom} puede recuperarse (Cuadro 770) de una base de datos almacenada en la computadora. El valor nominal D_{nom} puede ajustarse calculando el ancho promedio de una banda de agua de una pluralidad de cubetas. En el presente ejemplo, se ha descubierto que $D_{\text{nom}}=105,31 \text{ cm}^{-1}$. Nótese, sin embargo, que puede utilizarse otro valor nominal. El valor nominal puede considerarse como un valor de referencia. Entonces, el ancho determinado de la banda de agua D es menor que el valor nominal D_{nom} . En consecuencia, la intensidad de un espectro obtenida utilizando la cubeta ahora en consideración requiere corrección. Más concretamente, para que el espectro se asemeje a un espectro obtenido en una cubeta con un trayecto correspondiente al ancho nominal de la banda de agua D_{nom} , la intensidad del fondo corregida C_n requiere ser multiplicada por el factor de corrección de la intensidad Q que es mayor a 1.

Como se ha señalado anteriormente, se puede establecer empíricamente que la desviación del trayecto de una cubeta se encuentra linealmente relacionada con el ancho de la banda de agua D . Más precisamente, al representar la desviación de D a partir del valor nominal D_{nom} por el cociente D/D_{nom} , puede establecerse que la siguiente relación comprende aproximadamente:

$$a \cdot (D/D_{\text{nom}}-1)=1/Q-1,$$

en donde la desviación del trayecto nominal queda descrita por el factor de reciprocidad $1/Q$ (véase debajo) y en donde a es una constante adimensional. En efecto, Q describe el factor de corrección de intensidad que en consecuencia puede ser expresado como

$$Q=1/(a \cdot (D/D_{\text{nom}}-1)+1).$$

El valor de a puede determinarse empíricamente. En el presente ejemplo, $a=1,5$.

Debe remarcarse que, en el presente ejemplo, el valor de reciprocidad del factor de corrección de intensidad Q se encuentra linealmente correlacionado con el ancho de la banda de agua D y, asimismo, Q se halla asociado con la desviación del trayecto. Más precisamente, la relación entre Q y el trayecto puede ser descrita de la siguiente manera. Si la desviación del trayecto se indica con d y se describe la desviación desde un valor nominal L_{nom} , se llega a la relación $L_{\text{current}}=L_{\text{nom}}+d$. El valor nominal L_{nom} puede ajustarse calculando un trayecto medio de una pluralidad de una cubeta, pero otros procedimientos para establecer el valor nominal son igualmente válidos. L_{current} es un trayecto actual estimado mediante el espectrómetro. Puede observarse que, si no hay desviación del valor nominal, por ejemplo, si $d=0$, entonces $L_{\text{current}}=L_{\text{nom}}$. Conforme a la ley de Beer-Lambert, la intensidad de un espectro calculada con el trayecto nominal L_{nom} es $A_{\text{nom}}=\epsilon \cdot c \cdot L_{\text{nom}}$. Asimismo, la intensidad de un espectro calculada con el trayecto actual L_{current} es $A_{\text{current}}=\epsilon \cdot c \cdot L_{\text{current}}=\epsilon \cdot c \cdot (L_{\text{nom}}+d)$. Entonces, se establece que $A_{\text{nom}}/A_{\text{current}}=L_{\text{nom}}/L_{\text{current}}$ o, de

igual modo, $A_{nom}=A_{current} \cdot L_{nom}/(L_{nom}+d)$. Con el fin de convertir el espectro a la intensidad inicial correspondiente al trayecto nominal, por ejemplo, A_{nom} , el espectro debe multiplicarse por el factor $Q=L_{nom}/(L_{nom}+d)$.

5 De este modo, expresando el factor Q inverso de dos maneras diferentes, sobre la base de las fórmulas anteriores, se ha arribado a una relación lineal entre la desviación del trayecto d y el ancho de la banda de agua D. Una forma de verificar esta relación consiste en estimar el ancho de las bandas de agua de una pluralidad de cubetas con trayectos diferentes, y luego relacionarlas con los trayectos, según lo establece el procedimiento utilizando una muestra de normalización. Con el fin de establecer la relación, se puede emplear el esquema de aproximación que mejor se adapte. Por ejemplo, puede utilizarse la regresión lineal. El error en la relación lineal aproximada puede ser
10 tan bajo como 0,1 por ciento, que es lo suficientemente preciso para una gran cantidad de análisis espectrales en la industria alimenticia.

Se reitera que en el presente ejemplo el factor de corrección de la intensidad Q puede calcularse utilizando la ecuación para Q en términos a, D y D_{nom} antes señalada (Cuadro 780). De este modo, a partir de esta fórmula, se pueden normalizar los espectros tomados en trayectos levemente diferentes con respecto a un trayecto nominal. Puede observarse que si $D=D_{nom}$, el factor de corrección se convierte en $Q=1$ y ninguna corrección resulta necesaria. En el presente ejemplo, el factor de corrección deviene

$$20 \quad Q=1/(1,5 \cdot (101,12/105,31-1)+1) \approx 1,063 .$$

Este factor de corrección de intensidad Q luego se aplica a los espectros de intensidad posteriormente calculados con la cubeta en consideración, por ejemplo, cuando los análisis espectrales se realizan en leche o vino. El factor de corrección de intensidad Q puede recalcularse cuando se cumple un conjunto de criterios. Uno de esos criterios puede ser que han transcurrido intervalos de tiempo específicos. Q puede recalcularse periódicamente. Los
25 intervalos de tiempo normales pueden ser cualquiera entre una hora y tres horas, pero claramente otros intervalos de tiempo son igualmente válidos. El factor Q recalculado reemplaza al factor calculado previamente. Otro criterio puede ser que la calibración del espectrómetro se vuelva poco confiable debido a ciertos parámetros de control del espectrómetro por fuera de un rango de parámetros aceptable.

30 Debe entenderse que el factor de corrección de intensidad puede calcularse por otros medios. De este modo, la corrección del trayecto, y, por lo tanto, la corrección de la intensidad, se actualizan continuamente para reflejar el estado actual de una cubeta. Debido a la actualización continua del factor Q, una degradación del fluoruro de calcio contenido en la cubeta se volverá imperceptible para el usuario del espectrómetro.

35 Asimismo, desde el punto de vista del espectrómetro, la corrección colocará las diferentes cubetas en el mismo estado, sin perjuicio de las diferencias en sus trayectos.

Paralelamente, puede observarse que el procedimiento descrito anteriormente puede utilizarse para detectar el aire que se encuentra presente en la cubeta que comprende una muestra, en particular de una muestra líquida, como por
40 ejemplo el agua que se encuentra en consideración. Cuando una pequeña burbuja de aire se halla presente en una cubeta, el agua parece diluirse, lo que implica que el trayecto y el ancho de la banda de agua parecen menores. De este modo, el ancho de una banda de agua menor que el valor umbral, puede ser un indicio de presencia de aire en una cubeta. De hecho, las señales de aire en una cubeta son diferentes a las del desgaste normal de una cubeta, ya que el uso de una cubeta se caracteriza por el aumento del ancho de una banda de agua.

45 Se ha descrito la invención principalmente con referencia a algunos modos de realización. Sin embargo, como ya lo ha observado una persona experta en la técnica, son también posibles otros modos de realización distintos a los divulgados anteriormente comprendidos en la esfera de la invención, como se ha definido en las reivindicaciones de la patente que se adjuntan.

50

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para determinar la desviación del trayecto de una cubeta (610), comprendiendo el procedimiento:
- 5 exponer una muestra (610) contenida en la cubeta (620) a radiación electromagnética en una pluralidad de números de onda (710),
determinar la absorción de la radiación electromagnética en la muestra (610) en la pluralidad de números de onda (720), **caracterizado porque** el procedimiento comprende, además:
- 10 determinar un primer número de onda (k_L) en el que la absorción determinada alcanza un nivel de absorción predeterminado (C_D) para una banda de absorción de la muestra y un segundo número de onda (k_R) en el que la absorción determinada alcanza el nivel de absorción predeterminado (C_D) para la banda de absorción, en donde el segundo número de onda (k_R) es diferente del primer número de onda (k_L) (750),
15 determinar una diferencia (D) entre el primer número de onda (k_L) y el segundo número de onda (k_R) (760), y determinar la desviación del trayecto (d) sobre la base de la diferencia determinada (D) y un valor nominal (D_{nom}) que representa un valor de referencia de un ancho de la banda de absorción.
2. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en donde la radiación electromagnética es radiación infrarroja.
- 20 3. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1 o 2, en donde la absorción se determina mediante Espectroscopia de transformada de Fourier.
4. Un procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el primer (k_L) y el segundo (k_R) número de onda corresponden a posiciones en las pendientes de una banda de agua de absorción de radiación electromagnética.
- 25 5. Un procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones precedentes, que asimismo comprende: estimar un espectro de fondo mediante la determinación de como mínimo un tercer número de onda relacionado con un tercer nivel de absorción y un cuarto número de onda relacionado con un cuarto nivel de absorción.
- 30 6. Un procedimiento conforme a la reivindicación 5, en donde dicha estimación comprende la acción de expresar el espectro de fondo como un polinomio de grado N, utilizando como mínimo el tercer y el cuarto número de onda determinados y el tercer y cuarto nivel de absorción.
- 35 7. Un procedimiento conforme a la reivindicación 6, en donde el grado N del polinomio es dos.
8. Un procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la acción de determinar la desviación del trayecto (d) se implementa asumiendo una relación lineal entre la desviación del trayecto (d) y la diferencia (D).
- 40 9. Un procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la desviación del trayecto definida (d) se emplea para detectar la presencia de aire en la muestra.
- 45 10. Un procedimiento conforme a cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde la desviación del trayecto definida es un cociente dado por una diferencia determinada (D) dividida por el valor nominal (D_{nom}); y en donde el procedimiento comprende una etapa adicional de determinar el factor de corrección de intensidad (Q) dependiente del cociente de aplicación a los espectros de intensidad para corregir los cambios de trayecto.
- 50 11. Un aparato para determinar la desviación del trayecto de una cubeta (620), comprendiendo el aparato:
un dispositivo de radiación (200) dispuesto para exponer una muestra (610) contenida en la cubeta (620) a radiación electromagnética en una pluralidad de números de onda, y
un dispositivo de medición (500) preparado para:
- 55 **caracterizado porque** el dispositivo de medición (500) está preparado además para
determinar una absorción electromagnética en la muestra (610) en la pluralidad de números de onda,
determinar un primer número de onda (k_L) en el que la absorción determinada alcanza un nivel de absorción predeterminado (C_D) para una banda de absorción de la muestra y un segundo número de onda (k_R) en el que la absorción determinada alcanza el nivel de absorción predeterminado (C_D) para la banda de absorción,
60 en donde el segundo número de onda (k_R) es diferente del primer número de onda (k_L),
determinar una diferencia (D) entre el primer número de onda (k_L) y el segundo número de onda (k_R), y
determinar la desviación del trayecto (d) sobre la base de la diferencia determinada (D) y un valor nominal (D_{nom}) que representa un valor de referencia de un ancho de la banda de absorción.
- 65 12. Un aparato conforme a la reivindicación 11, en donde la radiación electromagnética es radiación infrarroja.

13. Un aparato conforme a la reivindicación 11 o 12, en donde la absorción se determina mediante Espectroscopia transformada de Fourier.
- 5 14. Un aparato conforme a cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde el primer (k_L) y el segundo (k_R) número de onda corresponden a posiciones en las pendientes de una banda de agua de absorción de radiación electromagnética.

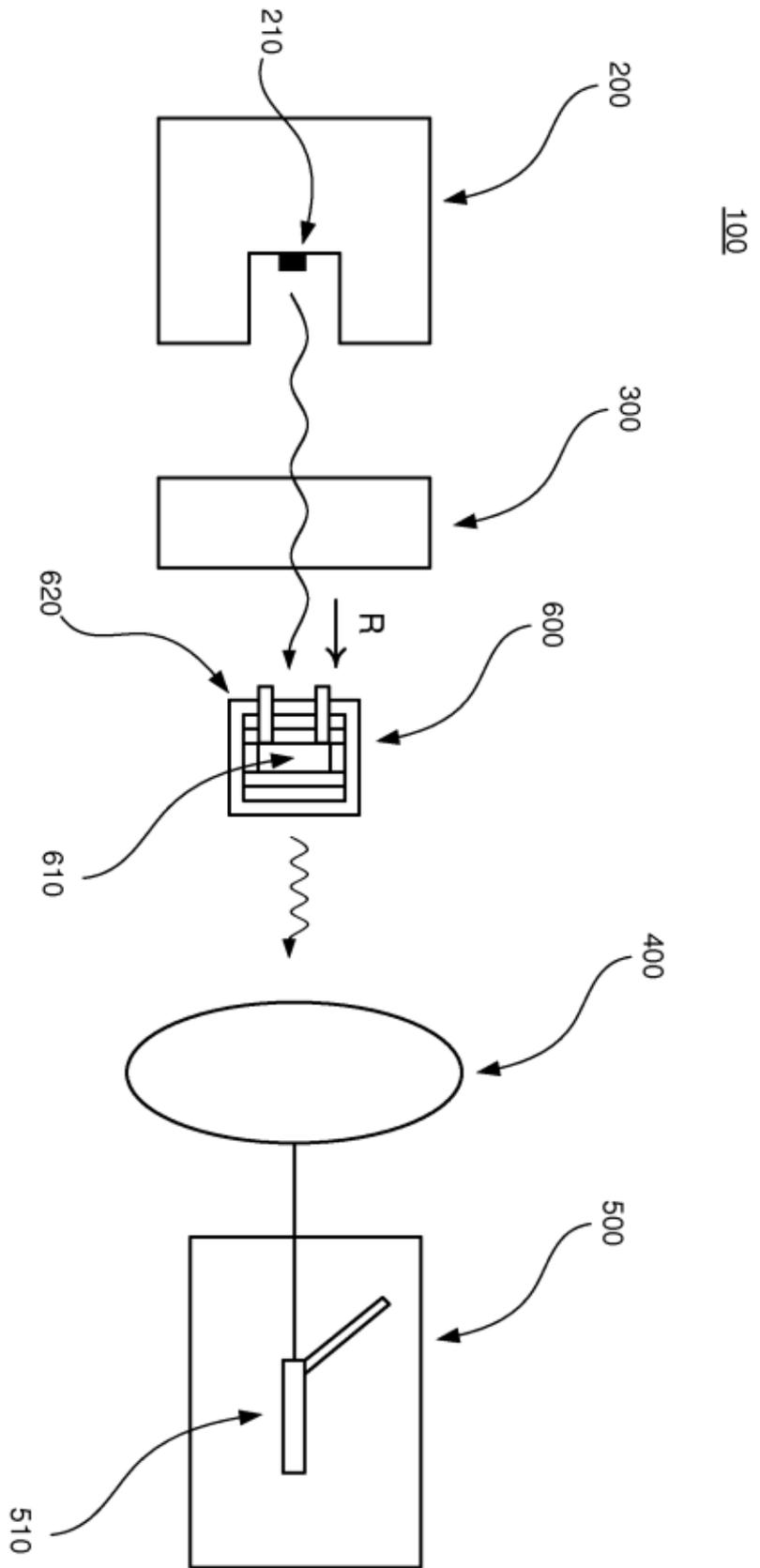


Fig. 1

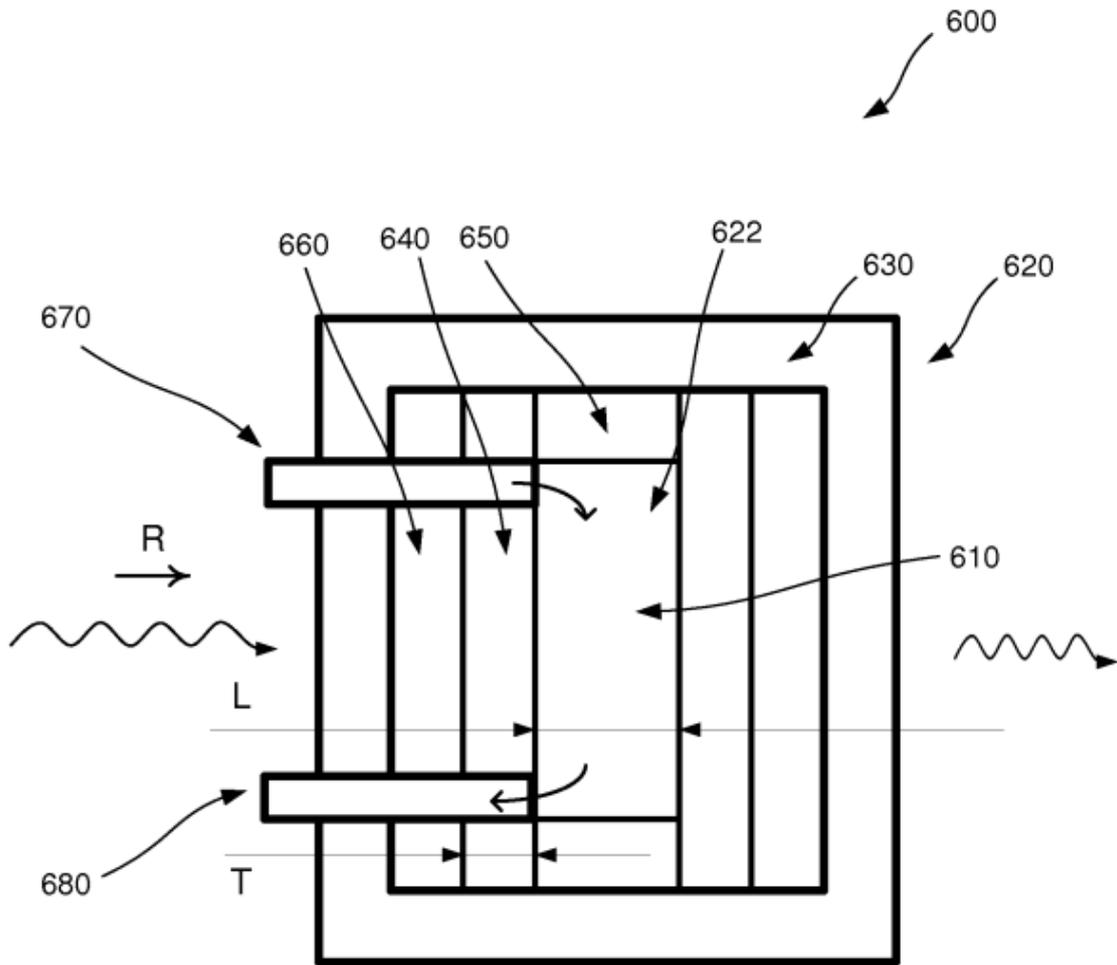


Fig. 2

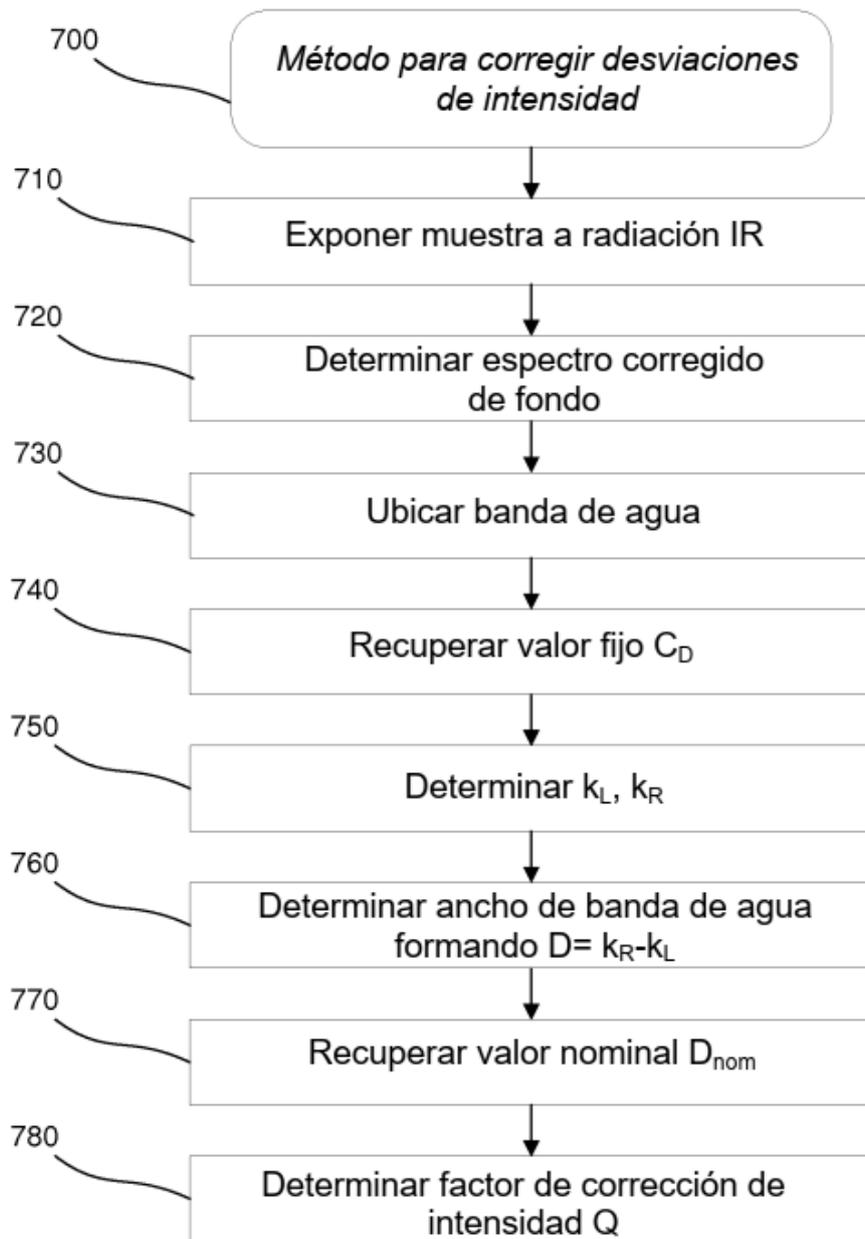


Fig. 3

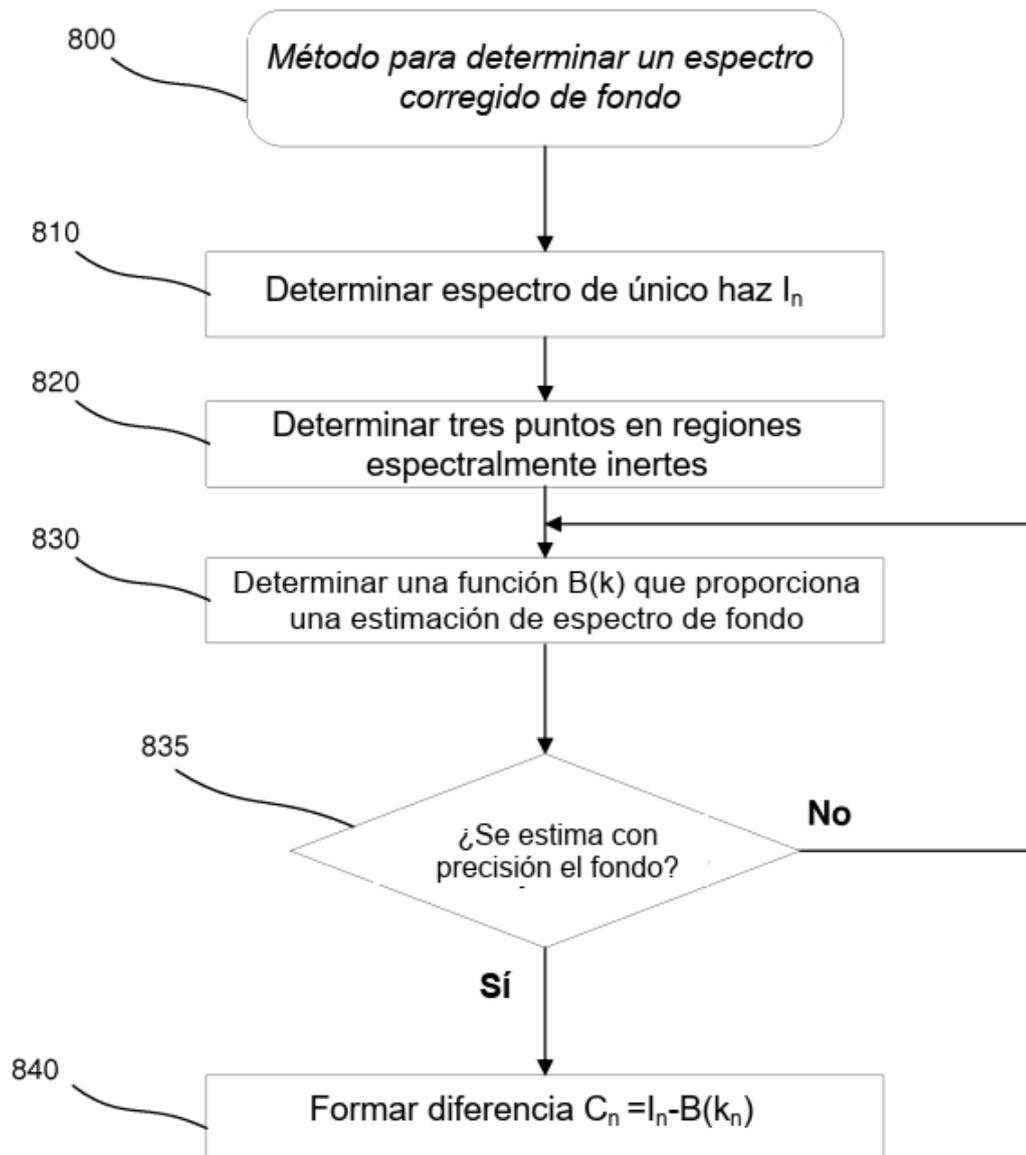


Fig. 4

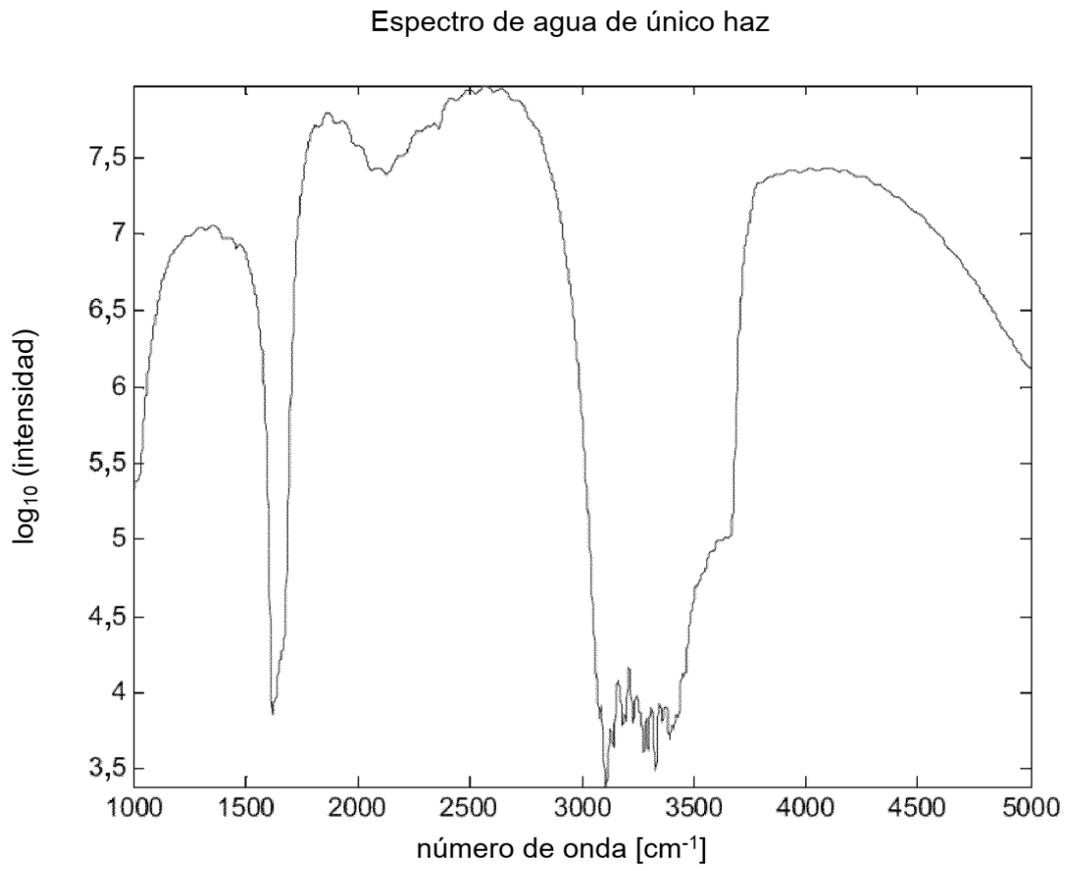


Fig. 5

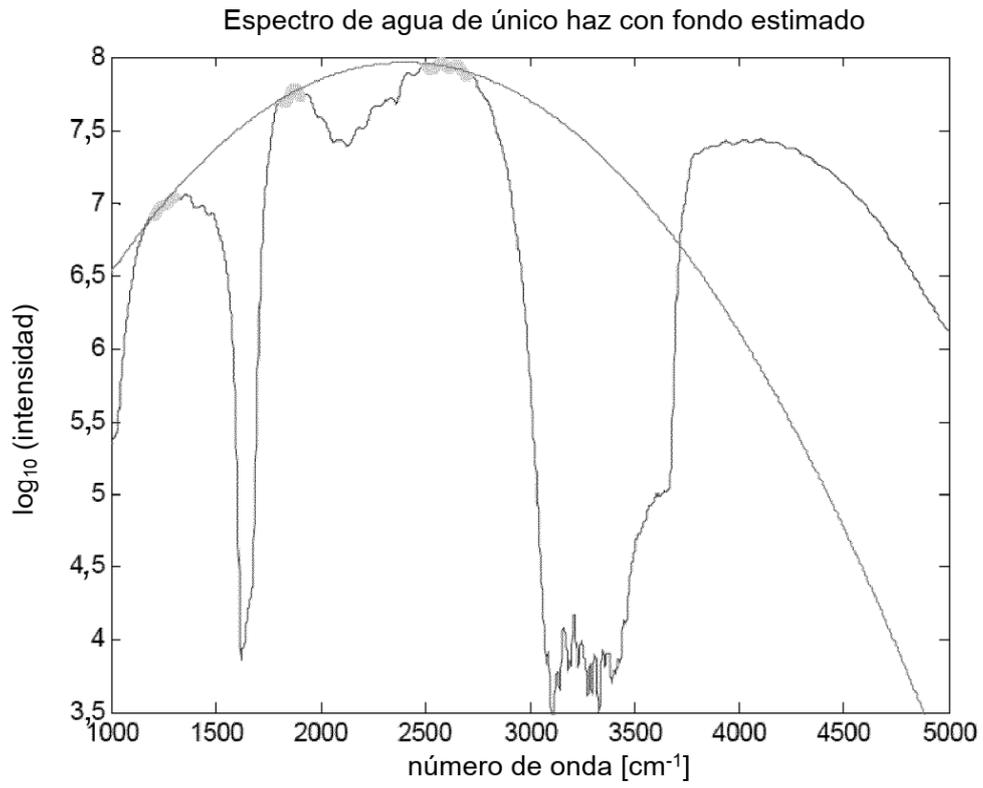


Fig. 6

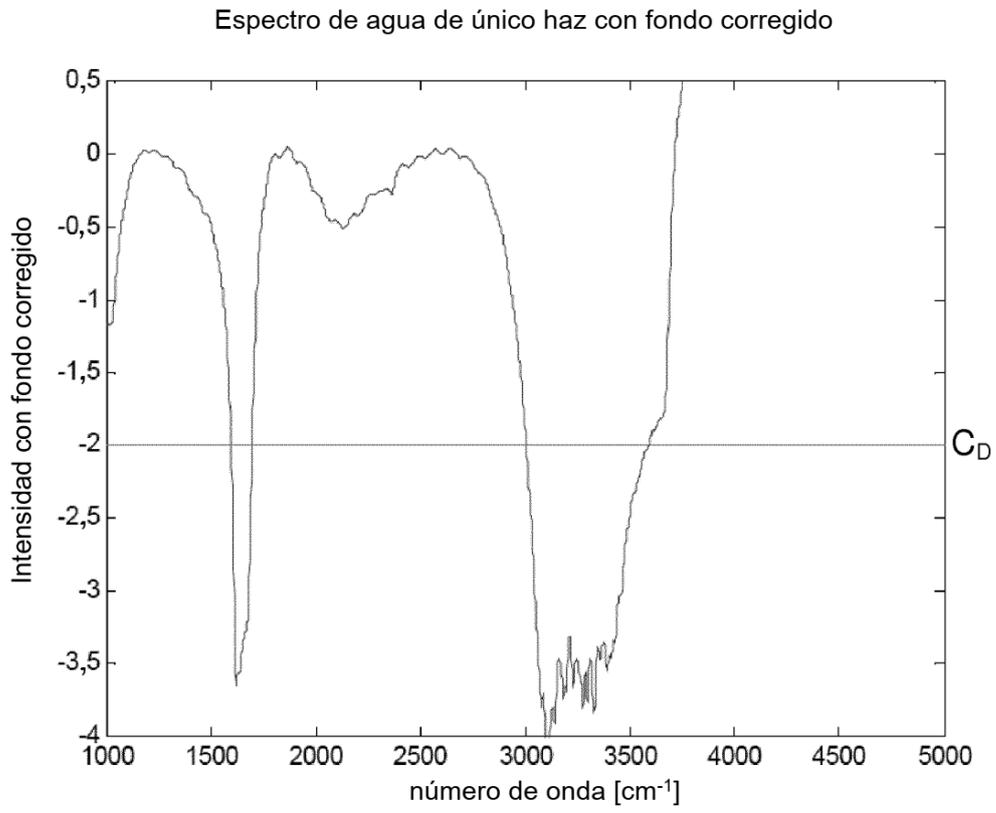


Fig. 7