

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 280**

51 Int. Cl.:

G01N 1/28 (2006.01)

G01N 1/44 (2006.01)

G01N 33/483 (2006.01)

G01N 21/71 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2016** **PCT/IB2016/055342**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018** **WO18046981**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2016** **E 16766636 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024** **EP 3510376**

54 Título: **Método para preparar una muestra para su análisis por espectroscopia de descomposición inducida por láser**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2024

73 Titular/es:

FOSS ANALYTICAL A/S (100.0%)
Nils Foss Allé 1
3400 Hilleroed, DK

72 Inventor/es:

NIKOLAJSEN, THOMAS y
ADÉN, DANIEL

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 974 280 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

Método para preparar una muestra para su análisis por espectroscopia de descomposición inducida por láser

5 La presente invención se refiere a un método para preparar una muestra para su análisis por espectroscopia de descomposición inducida por láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS) y, en particular, a un método para preparar una muestra de material orgánico sólido para el análisis LIBS.

10 LIBS es una técnica espectroquímica que usa un láser de pulsos de duración de pulso muy corta (típicamente entre nanosegundos y femtosegundos) que se enfoca en una muestra para crear temperaturas transitorias de más de 10.000 Kelvin.

15 En este entorno, una parte de la muestra se convierte en plasma y los enlaces químicos se rompen para producir iones y átomos excitados electrónicamente. Estas especies excitadas emiten una radiación en longitudes de onda específicas que dependen del elemento constituyente.

20 Al analizar la luz emitida por el plasma, es posible identificar los elementos constituyentes de interés por sus longitudes de onda de emisión característica y medir la concentración de los elementos constituyentes de interés midiendo la intensidad de la luz en sus longitudes de onda emitidas características.

25 De forma ideal, la intensidad de la longitud de onda emitida característica depende únicamente de la cantidad del elemento constituyente asociado presente en la muestra. Sin embargo, por lo general se sabe que las variaciones en las propiedades de la muestra, que son variaciones en las propiedades físicas o químicas de la matriz en la que se encuentran los elementos constituyentes, afectan a las intensidades de las longitudes de onda emitidas características de los elementos constituyentes asociados. Este problema, generalmente denominado “efectos de la matriz”, es bien conocido en la técnica y es un factor que limita la precisión de LIBS.

30 Para analizarlas adecuadamente usando LIBS, las muestras, entre otras cosas, deberían ser homogéneas. Típicamente, las muestras de material orgánico de origen natural, tales como las muestras de material vegetal, no son homogéneas por naturaleza, por lo tanto deben procesarse en una muestra homogénea. Para lograrlo, el material orgánico se descompone primero en partículas o gránulos no consolidados, usualmente moliéndolos, triturándolos o pulverizándolos, y a continuación la muestra granular se convierte en una única unidad sólida conformando el material granular en un gránulo de muestra. La conformación se realiza típicamente prensando el material particulado hasta obtener una unidad consolidada, mezclando una epoxi u otro aglomerante con la muestra y curándola para conformar 35 el gránulo de muestra o una combinación tanto de prensado como de adición de un aglomerante.

40 Sin embargo, aun usando polvo extremadamente fino, frecuentemente pueden quedar inhomogeneidades en la matriz orgánica de la muestra. A medida que aumenta el tamaño de los gránulos, frecuentemente lo hace también la inhomogeneidad de la muestra final.

45 Se conoce por US7663749 un sistema LIBS para medir una cantidad de un elemento constituyente de una muestra no homogénea en la que se realiza una división de la muestra en dominios usando una imagen adquirida por una cámara con CCD. El análisis LIBS realizado a continuación para cada dominio y la concentración de un elemento de interés para una muestra se calcula a partir del análisis LIBS de cada dominio y los volúmenes relativos del dominio y la muestra completa. Al limitar el análisis a diversos dominios discretos, se reduce cualquier efecto de la matriz y se mejora la precisión general del análisis de concentración.

50 Otros sistemas LIBS, tales como el descrito en US8319964, emplean un primer láser para someter a ablación la muestra y un segundo láser para realizar el análisis LIBS de la pluma de ablación. Este análisis LIBS se realiza típicamente en una ubicación alejada del sitio de ablación y un gas portador transporta la pluma de ablación al sitio para el análisis LIBS. Como el análisis LIBS del plasma está desvinculado del evento de la ablación, se debe reducir cualquier efecto de la matriz.

55 Estos sistemas son típicamente más complicados de construir y, por lo tanto, son más caros.

Se puede ver una tecnología más relevante en US2005/012244 y US2016/054284.

60 Es un objetivo de la presente invención mitigar los efectos de la matriz en el análisis por LIBS de material orgánico sólido.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método según la reivindicación 1.

65 En algunas realizaciones, la etapa de carbonización se realiza solo en una superficie del gránulo de muestra que analizar mediante el uso de LIBS.

El quemado (también conocido como carbonización) de la superficie de la muestra induce a una descomposición termoquímica de la matriz de la muestra orgánica. Para un análisis LIBS posterior, la descomposición termoquímica tiene dos efectos; 1) las líneas de emisión para minerales son más fuertes ya que los elementos se ionizan más fácilmente; 2) la precisión para un análisis de abundancia elemental cuantitativa se mejora ya que las matrices quemadas, cuando se comparan diferentes materiales vegetales, tienen más en común con respecto a la composición química que tener las matrices no quemadas.

De forma útil, pero no esencial, el gránulo de muestra se forma por prensado y se vuelve a prensar después de este quemado de la superficie. Esto proporciona una superficie compactada relativamente plana para el análisis LIBS.

Estas y otras ventajas y características se entenderán mejor si se considera la siguiente descripción de una o más realizaciones ilustrativas del método y el sistema según la presente invención hecha con referencia a los dibujos de las figuras adjuntas, de las cuales:

Fig. 1 muestra un diagrama de flujo que ilustra una realización del método de la presente invención;

Fig. 2 espectros comparativos de LIBS de muestras quemadas y no quemadas de alimento y soja; y

Fig. 3 espectros comparativos de LIBS de muestras de alimento con diferentes duraciones de quemado.

Se describirá una realización ilustrativa del método según la presente invención con referencia a la Fig. 1.

Una primera etapa 4 del método 2 consiste generalmente en la obtención de material orgánico granular. En una realización particular, una muestra de material vegetal (que es material de la propia planta o material fabricado usando este material, tal como alimento para animales, harina o productos alimenticios) se procesa en gránulos no consolidados, por ejemplo triturando, moliendo o pulverizando el material. Este procesamiento se puede lograr manualmente, por ejemplo usando un mortero y una mano de mortero, o mecánicamente, por ejemplo usando un molinillo o trituradora, y se puede realizar opcionalmente después de que el material se haya secado.

Una segunda etapa 6 consiste generalmente en formar al menos una parte del material granular obtenido en la primera etapa 4 en un gránulo de muestra. En una realización particular, el material orgánico granular, por ejemplo material vegetal, se carga en un molde cilíndrico con un extremo abierto y se aplica presión al material para formar un gránulo de muestra de material vegetal granular consolidado que se retiene preferiblemente en el molde para ayudar a mantener la integridad estructural y mejorar la facilidad de manipulación. El gránulo así formado presenta una superficie de extremo expuesta, en la que se realizará el análisis LIBS. Se puede emplear una prensa hidráulica convencional de laboratorio para gránulos para formar el gránulo de muestra.

Una tercera etapa 8 consiste generalmente en quemar el material orgánico granular. En una realización, esta etapa se realiza después de la etapa 6 de formación del gránulo de muestra e implica aplicar calor solo a la superficie de extremo expuesta del gránulo. En una realización alternativa, la etapa de quemado 8' puede realizarse sobre el material orgánico antes de la etapa 6 de formación, por ejemplo después de la etapa 4 de obtención del material orgánico granular.

Una cuarta etapa 10 se realiza en realizaciones donde la etapa 8 de quemado se realiza después de la etapa 6 de formación de un gránulo de muestra. Esta cuarta etapa 10 consiste generalmente en prensar (o volver a prensar) el gránulo de muestra. En esta etapa 10 se aplica presión al gránulo de muestra para consolidar el material que forma la superficie de extremo expuesta quemada del gránulo de muestra. La prensa empleada en la etapa 6 de formación se emplea convenientemente en esta etapa 10 de prensado (o nuevo prensado) del gránulo de muestra.

Las muestras se preparan según el método (2) descrito anteriormente con respecto a la Fig. 1 obteniendo en primer lugar material vegetal granulado (4); a continuación conformando por prensado el material vegetal granulado en un gránulo (6) de muestra que tiene una superficie de un extremo expuesta para el análisis LIBS; a continuación quemando la superficie (8) de extremo expuesta; y finalmente volviendo a prensar la superficie (10) de extremo expuesta quemada antes de presentar la muestra para el análisis LIBS. El análisis LIBS se realiza en la superficie de extremo expuesta quemada de cada uno de los gránulos de muestra resultantes. Esencialmente, esto se logra dirigiendo un pulso de rayo láser a una superficie quemada de la muestra del material orgánico para producir un evento de ablación por plasma y realizar un análisis espectrométrico de la luz emitida desde el plasma generado en el evento de ablación por plasma para identificar elementos constituyentes de interés en la muestra de material orgánico por sus longitudes de onda emitidas características. Los espectros generados por el espectrómetro del sistema LIBS para gránulos de muestra quemados (líneas continuas) y no quemados (líneas discontinuas) se ilustran en las Figs. 2 para sodio (Na) en alimento (a) de ración mixta; para calcio (Ca) en alimento (b) de ración mixta; para potasio (K) en soja (c) y para fósforo (P) en soja (d). Como se puede ver, todas las características espectrales asociadas a los elementos en cada una de las muestras se mejoran en los gránulos de muestra quemados.

El efecto de la duración del quemado en los espectros LIBS de las superficies de extremo expuestas quemadas de gránulos de muestra de la ración de alimento mixta producida según el método de la Fig. 1 se ilustra en la Fig. 3 para

- calcio (Ca) e incluye la etapa 10 de volver a prensar el gránulo de muestra después del quemado. Durante noventa segundos se aplican cinco toneladas por centímetro cuadrado al material vegetal en el molde en cada etapa 2, 10 de prensado. El análisis LIBS se realiza en cinco niveles de quemado diferentes: (a) “no quemado” (es decir, el método según la Fig. 1 se realiza hasta la etapa 6, inclusive, de conformado por prensado de la ración de alimento mixta particulada en un gránulo de muestra); (b) “quemado normal” (es decir, el quemado se detiene cuando la superficie superior expuesta del gránulo se vuelve negro según la inspección visual); (c) “quemado intenso” (dos veces el tiempo de quemado en comparación con el quemado normal); y (d) “quemado mucho más intenso” (tres veces el tiempo de quemado en comparación con el quemado normal).
- 5
- 10 Como se puede ver en la Fig. 3, la intensidad de la señal espectral LIBS debida al Ca aumenta a medida que aumenta la duración del quemado (es decir, de (a) a (c)). Las intensidades comienzan a converger a medida que aumenta la intensidad del quemado y más allá de un determinado nivel de quemado (entre las duraciones de quemado intenso (c) y mucho más intenso (d)) la intensidad de la señal espectral LIBS comienza a reducirse. Por lo tanto, el tiempo de quemado óptimo para una matriz específica y/o temperatura de quemado pueden determinarse fácilmente de forma
- 15 experimental.

REIVINDICACIONES

1. Un método para realizar una espectroscopia de descomposición inducida por láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS) que comprende las etapas de preparar una muestra de material orgánico obteniendo material orgánico granular (4) y conformar al menos una parte del material orgánico granular en un gránulo (6) de muestra; dirigir un pulso de rayo láser a una superficie del gránulo de muestra para producir un evento de ablación por plasma; y realizar un análisis espectrométrico de la luz emitida desde el plasma generado en el evento de ablación por plasma para identificar elementos constituyentes de interés en la muestra de material orgánico por sus longitudes de onda emitidas características, caracterizado por que preparar la muestra de material orgánico comprende además la etapa (8;8') de carbonización del material orgánico; y por que dirigir un pulso de rayo láser a una superficie del gránulo (6) de muestra comprende dirigir el pulso de rayo láser a una superficie carbonizada del gránulo (6) de muestra.
2. El método (2) según la reivindicación 1, en donde la etapa de carbonizar el material orgánico consiste en carbonizar solo una superficie del gránulo de muestra que someter a un análisis LIBS (8).
3. El método (2) según la reivindicación 2, en donde se proporciona una etapa adicional (10) de prensar el gránulo (6) de muestra después del paso (8) de carbonizar solo la superficie del gránulo de muestra.
4. El método (2) según la reivindicación 1, en donde la etapa de conformar el material orgánico granular en un gránulo (6) de muestra comprende prensar el material orgánico granular aplicando presión al material orgánico granular para conformar una masa consolidada como el gránulo (6) de muestra.
5. El método (2) según la reivindicación 1, en donde el material orgánico es material vegetal.
6. El método (2) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de carbonización comprende carbonizar el material orgánico granular para inducir a una descomposición termoquímica de la matriz del material de muestra orgánica.

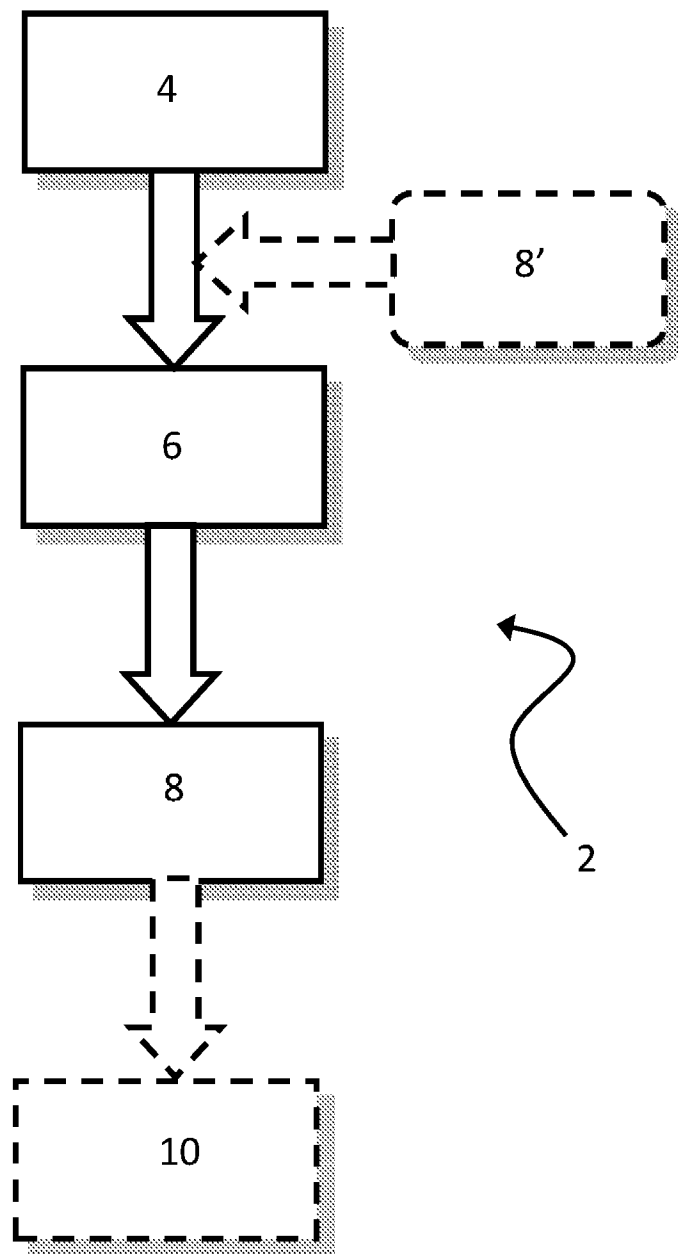


Figura 1

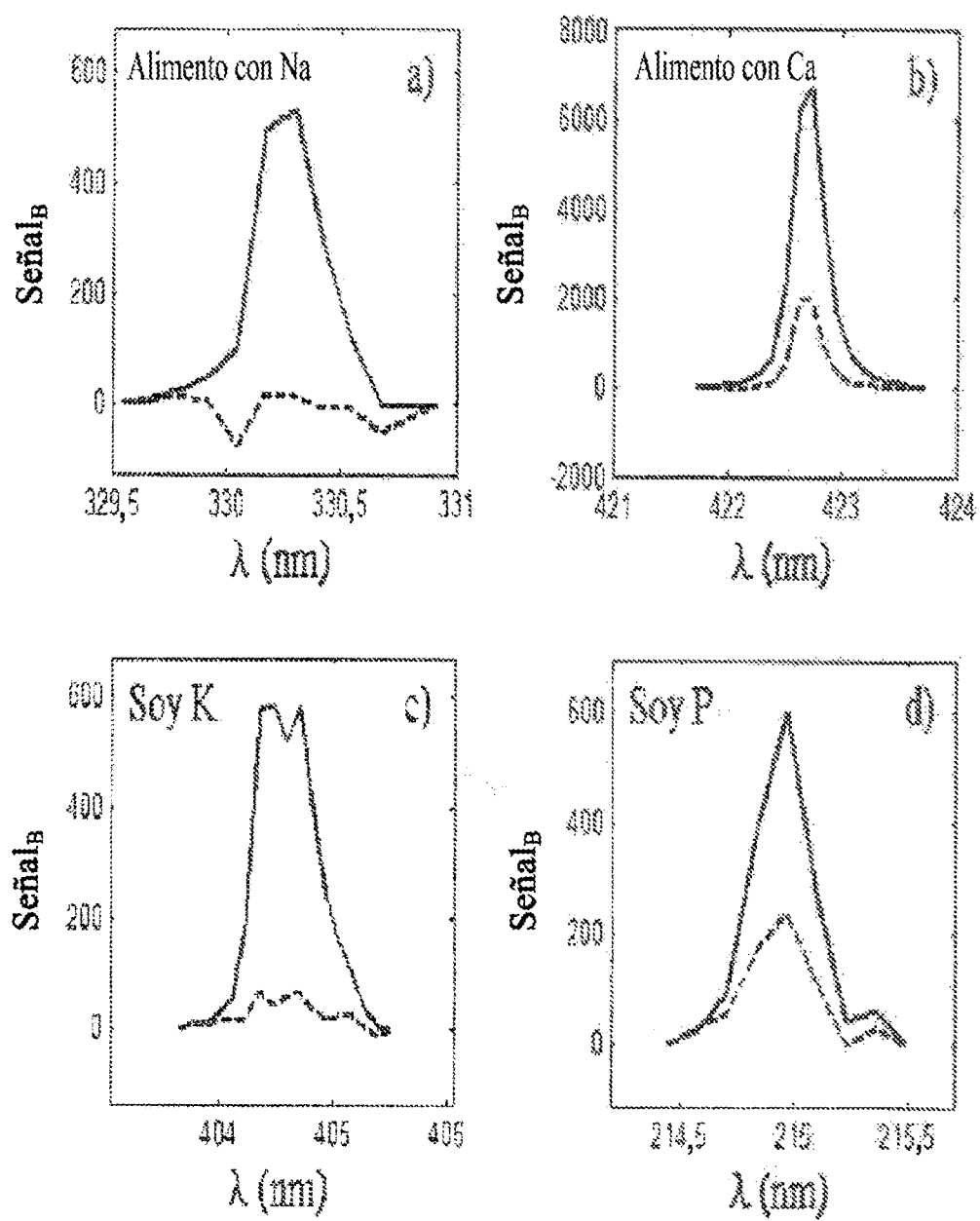


Figura 2

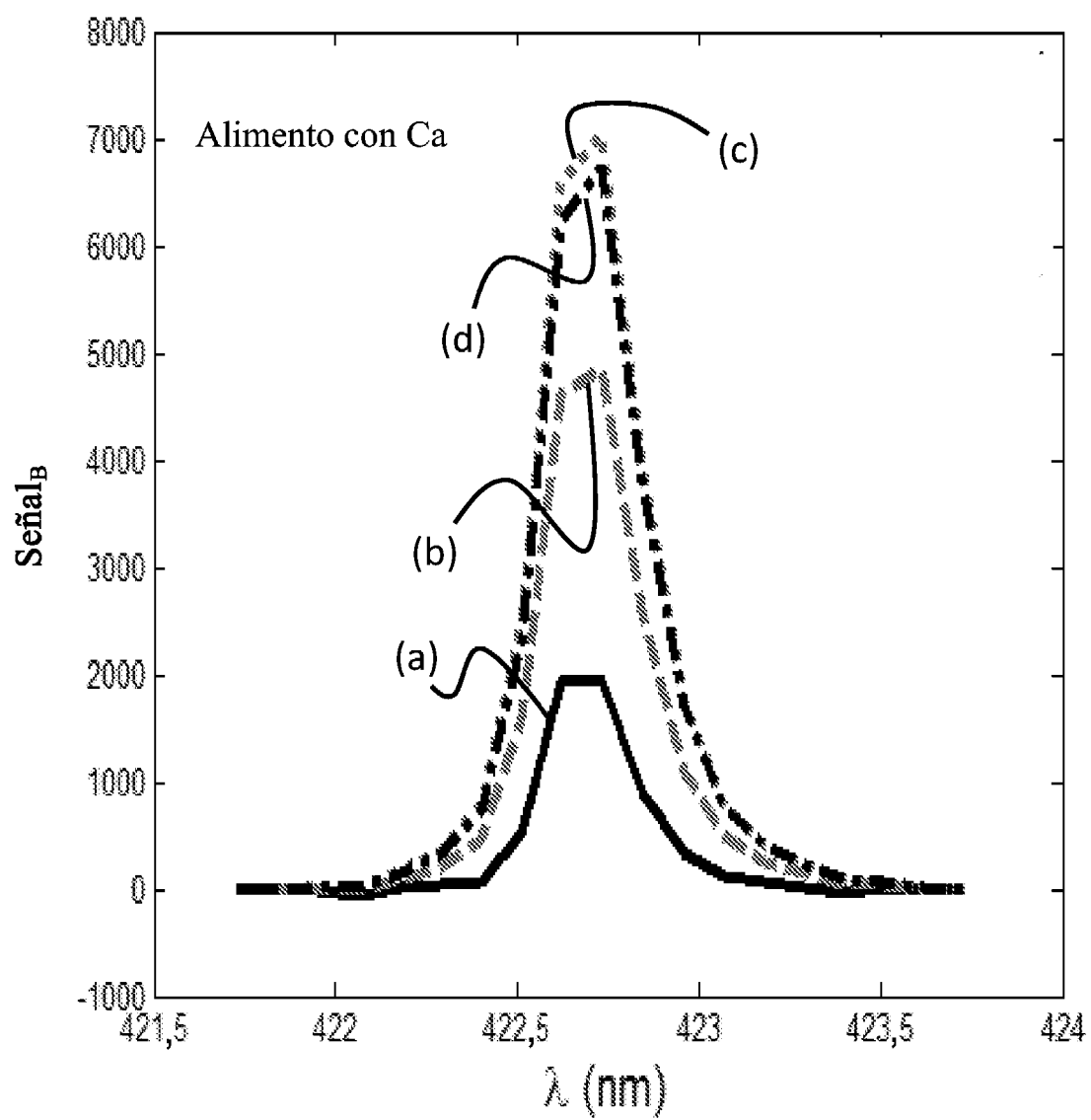


Figura 3