

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 963 476**

51 Int. Cl.:

G01N 21/71

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2020** **PCT/IB2020/053242**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2020** **WO20234657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2020** **E 20718827 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2023** **EP 3973275**

54 Título: **Sistema LIBS de enfoque automático**

30 Prioridad:

23.05.2019 DK PA201900627

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

27.03.2024

73 Titular/es:

FOSS ANALYTICAL A/S (100.0%)

Nils Foss Allé 1

3400 Hilleroed, DK

72 Inventor/es:

ADÉN, DANIEL y

FADIL, AHMED

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 963 476 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 LIBS de enfoque automático

- 5 La presente solicitud se refiere a un sistema de análisis de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) con enfoque automático y a un método de enfoque automático en un sistema de análisis de LIBS.

10 Los sistemas de análisis de LIBS son conocidos y se usan para detectar la presencia y/o concentración de elementos de menor número atómico en una muestra con cierta precisión. Estos dispositivos incluyen típicamente un láser de gran potencia que calienta suficientemente una parte de la muestra para producir un plasma. A medida que el plasma se enfría, eventualmente los electrones vuelven a sus estados fundamentales. En el proceso, los fotones se emiten a longitudes de onda únicas de los elementos específicos que comprenden la muestra. La detección y el análisis de estos fotones en el sistema de análisis de LIBS permiten una determinación cuantitativa y/o cualitativa de la composición elemental de una muestra a realizar.

15 Para obtener una densidad de potencia suficientemente alta para generar un plasma, es necesario enfocar el láser en un tamaño de punto pequeño, típicamente 100 picómetros o menos. El tamaño de la mancha del haz muy pequeño en la muestra requiere que el láser deba enfocarse con precisión en la superficie de la muestra que se analiza para obtener resultados analíticos consistentes. Dado que la muestra que se analiza es típicamente no homogénea, al menos en relación con el tamaño de la región muestreada por el haz láser, el sistema de análisis de LIBS a menudo proporciona un movimiento relativo entre el haz láser incidente y la superficie de la muestra para que la muestra pueda analizarse en una pluralidad de regiones superficiales diferentes para obtener una determinación más representativa de su composición elemental. Sin embargo, muy a menudo la muestra que se analiza tiene una superficie relativamente irregular por lo que, a medida que la muestra se mueve entre distintas regiones de su superficie para el análisis de LIBS, el láser debe volver a enfocarse repetidamente.

20 Se conoce del documento US 9.267.842 proporcionar un sistema de análisis de LIBS de enfoque automático portátil que comprende una lente de enfoque configurada para moverse a lo largo de un primer eje, un láser de ablación que tiene una salida dirigida a lo largo del primer eje y a través de la lente de enfoque, datos de intensidad de salida del espectrómetro de una muestra montada para el movimiento relativo en un plano perpendicular al primer eje, y un sistema controlador que responde a la salida del espectrómetro y está configurado para efectuar el movimiento relativo de la muestra para exponer una pluralidad de regiones diferentes para el análisis, y en cada una de las diferentes regiones para el análisis, y en cada una de las diferentes regiones para energizar repetidamente el láser, procesar la salida del espectrómetro y ajustar la posición de la lente de enfoque con respecto a la muestra hasta que la salida del espectrómetro indica una intensidad máxima o casi máxima de un plasma generado por la salida del láser de ablación enfocada a un punto en esa región de la muestra. Desafortunadamente, este esquema de enfoque automático requiere que una pluralidad de mediciones, cada una en una posición diferente de la lente a lo largo del primer eje, se realicen en cada región de muestreo para establecer el enfoque óptimo de la salida del láser para el análisis LIBS en esa región. Esto conduce a un mayor tiempo de análisis para una muestra y a posibles errores en los resultados del análisis, debido a un alto número de instancias de ablación por láser en la misma región.

La tecnología relevante también se puede ver en los documentos WO 2012/040769, WO 2018/098558 y CN 107 783 242 A.

- 45 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema de análisis de LIBS según la reivindicación 1. Al emplear una transformación mediante la cual se calcula la posición óptima para el láser en cada región de muestreo, en lugar de medirse, se reduce el número de mediciones sin análisis.

50 En una realización, el controlador está configurado para controlar el sistema de análisis de LIBS para realizar un ciclo de generación de perfil durante el cual el controlador está configurado para operar el mecanismo de traslación para efectuar el movimiento relativo para lograr una pluralidad de posiciones diferentes del plano focal a lo largo de la trayectoria óptica con respecto al portamuestras en una primera región de la superficie superior; para operar el láser para generar un plasma en cada una de la pluralidad de posiciones diferentes y para obtener en la memoria una representación de la salida del detector obtenida de la radiación electromagnética del plasma generado en cada una de la pluralidad de posiciones diferentes indexadas contra la posición como datos de intensidad para su uso en la generación de la transformación matemática. En algunas realizaciones, el controlador está configurado para procesar los datos de intensidad para generar una expresión matemática que vincula el detector de salida a la posición del plano focal y para almacenar la expresión matemática en la memoria como la transformación matemática. Por lo tanto, el número de eventos de generación de plasma realizados en la región de muestreo para fines de enfoque automático se reduce, preferiblemente a un evento.

60 En una realización, el controlador está configurado para operar el mecanismo de traslación para mover la platina de muestra en un plano perpendicular a la trayectoria óptica para cruzar en serie una pluralidad de diferentes otras regiones de la superficie superior con el eje óptico, teniendo cada otra región diferente una ubicación conocida diferente en el plano; operar el haz láser para crear un plasma en cada una de la pluralidad de diferentes regiones diferentes y para generar la transformación matemática a partir de una comparación de la salida del detector en cada una de las diferentes ubicaciones conocidas en el plano con los datos de intensidad. La transformación matemática vincula la información que

identifica la posición óptima con la ubicación de una región en el plano perpendicular a la trayectoria óptica y el controlador está configurado para operar el sistema LIBS para recoger la ubicación de una región de análisis como los datos medidos. Esto tiene la ventaja de que se puede calcular una ubicación óptima para una región en la superficie de muestra de un conocimiento de la ubicación de esa región sin tener que extirpar primero esa región. Por lo tanto, las mediciones de análisis LIBS pueden realizarse en una región sin ablación de la superficie de la muestra.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método según la reivindicación 7. Por lo tanto, las ventajas correspondientes al primer aspecto se pueden lograr.

Estas y otras ventajas de la presente invención se entenderán mejor a partir de una consideración de la siguiente descripción de una o más realizaciones no limitantes, hechas con referencia a los dibujos de las figuras adjuntas, de las cuales:

la Figura 1 muestra un diagrama de bloques funcional esquemático de un sistema LIBS según la presente invención;

la Figura 2 muestra una vista en planta de una muestra y una platina de muestra del sistema LIBS representado en la Figura 1;

la Figura 3 muestra un diagrama de flujo de los pasos principales asociadas con el funcionamiento de un sistema LIBS según la presente invención;

la Figura 4 muestra un gráfico de intensidad frente a la posición a lo largo del eje z para dos emisiones de plasma relacionadas con el carbono

la Figura 5 muestra un diagrama de flujo de los pasos principales asociadas con el ciclo de análisis de un sistema LIBS según la presente invención;

la Figura 6 muestra un diagrama de flujo de los pasos principales asociadas con la generación de una transformación matemática según una realización del método de la presente invención;

la Figura 7 muestra un diagrama de flujo de los pasos principales asociadas con el ciclo de análisis de un sistema LIBS según la presente invención que emplea una transformación matemática generada según la Figura 6; y

la Figura 8 muestra un gráfico de malla de datos de movimiento para una superficie de muestra

Un ejemplo de un sistema 2 de análisis de LIBS según la presente invención se ilustra esquemáticamente en la Figura 1 que comprende una platina de muestra 4; disposición de la lente de enfoque 6; láser 8; detector 10; unidad de determinación de composición elemental 12 y controlador 14.

El láser 8 está orientado de manera que cuando se energiza, en la presente realización bajo el control del controlador 14, se genera un haz láser colimado L que se dirige a lo largo de una trayectoria óptica O a través de la disposición de lente de enfoque 6 y hacia la platina de muestra 4, para impactar en una región de análisis 40 de una superficie superior 18 de una muestra 20 ubicada en la platina de muestra 4. Típicamente, la muestra 20 es de tamaño conocido y geometría aproximada y, en el presente ejemplo, es una muestra con forma de cilindro con una sección transversal circular. A continuación se supondrá que esta muestra 20 tiene una superficie superior 18 generalmente convexa, que tiene su punto más alto en el centro. Esta es típicamente la forma asumida por las muestras LIBS formadas a partir de material granular o particulado prensado. Sin embargo, como se verá claro a continuación, tal conocimiento de geometría de muestra y topología no es esencial para la presente invención.

La disposición de lente de enfoque 6 se configura para enfocar el haz láser L en un plano focal F que se ubica en una posición dada a lo largo de la trayectoria óptica O. El movimiento relativo de la disposición de lente de enfoque 6 y la platina de muestra 4 se puede hacer bajo el control del controlador 14 para llevar el plano focal F en coincidencia (o casi coincidencia) con la superficie superior 18 de la muestra 20. Un plasma se produce por el haz láser L impactando en la región de análisis 40 de la superficie superior 18 que tiene una intensidad máxima (o casi máxima) cuando esta coincidencia (o casi coincidencia) se logra.

El controlador 14 puede incluir uno o más micro procesadores, procesadores de datos, dispositivos de memoria, procesadores de señales digitales, circuitos analógicos y/o digitales o componentes similares, y/o dispositivos de circuito integrado específicos de aplicación y pueden distribuirse. Por ejemplo, un procesador de datos puede asociarse con la unidad de determinación de composición elemental 12 mientras que otro procesador de datos puede configurarse para determinar los datos del perfil de intensidad (como se describe a continuación) y un microcontrolador puede asociarse con el láser 8 y otro microcontrolador con un mecanismo de traslación 22. Lo mismo ocurre con respecto a los algoritmos, software, firmware y similares empleados para configurar el controlador 14 para operar como se describe a continuación.

El mecanismo de traslación 22 se proporciona para efectuar el movimiento relativo y puede comprender un motor paso a paso, un accionamiento de tornillo sin fin, una bobina electromagnética u otros medios de traslación. En la presente realización, el mecanismo de traslación está configurado para controlar el movimiento de la platina de muestra 4 al menos

en una dirección paralela a la trayectoria óptica O (la dirección "z") en respuesta a las instrucciones del controlador 14. En la presente realización, el mecanismo de traslación 22 está configurado además para efectuar el movimiento de la platina de muestra 4 en un plano perpendicular a la dirección z (el plano "x-y" ilustrado en la Fig. 1 y la Fig. 2) de modo que el haz láser L pueda impactar en diferentes regiones de la superficie superior 18 de la muestra 20 como movimiento relativo entre el haz láser L y la muestra 20 en la platina de muestra 4 se hace en el plano x-y. Por lo tanto, el presente mecanismo de traslación 22 está configurado para controlar el movimiento de platina de muestra 4 independientemente en tres direcciones ortogonales (las direcciones x, y, z). En algunas realizaciones, el mecanismo de traslación 22 puede distribuirse, comprendiendo dos o más unidades separadas, y puede controlar adicional o alternativamente el movimiento de la disposición de la lente de enfoque 6 para efectuar uno o ambos movimientos relativos en la dirección z y en el plano x-y. En algunas realizaciones, el mecanismo de traslación 22 puede configurarse para efectuar la rotación de la platina de muestra 4 (por lo tanto, la muestra 20) en el plano x-y alrededor de un eje paralelo a la dirección z.

El detector 10 está configurado para generar una salida que es proporcional a la intensidad de la radiación electromagnética incidente sobre el mismo. En la presente realización, el detector 10 comprende un espectrómetro configurado para generar una salida de señal eléctrica que es indicativa de la magnitud de la radiación electromagnética recibida en función de la longitud de onda para el procesamiento por uno o ambos del controlador 14 y la unidad de determinación de composición elemental 12. El detector 10 está ubicado para recibir radiación electromagnética del plasma producido por el haz láser L generado por el láser 8 que impacta en la superficie superior 18 de la muestra 20. La radiación electromagnética del plasma viaja a lo largo de una ruta de detección, que en la presente realización incluye la disposición de lentes de enfoque; un elemento óptico 24, y al detector 10.

El elemento óptico 24 se ubica a lo largo de la trayectoria óptica O entre el láser 8 y la disposición de lente de enfoque 6 y se forma para pasar el haz láser L y para reflejar la radiación electromagnética de menor energía del plasma en una dirección hacia el detector 10.

La unidad de determinación de composición elemental 12 está configurada para recibir la salida de señal eléctrica del detector 10 y para determinar la composición de la región de análisis 40 de la muestra 20 que fue impactada por el haz láser L enfocado de una manera que se conoce en la técnica del análisis de LIBS. En algunas realizaciones, el funcionamiento de la unidad de determinación de composición elemental 12 es controlado por el controlador 14 de modo que las determinaciones de composición se hacen solo cuando el plano focal F está en coincidencia (o casi coincidencia) con la superficie superior 18 de la muestra 20.

El controlador 14 se configura mediante programación adecuada para operar el sistema LIBS 2 sustancialmente como se ilustra en la Figura 3 para realizar un ciclo de generación de perfil para cada muestra 20 colocada en la platina de muestra 4. Durante este ciclo de generación de perfil, se recopilan datos de intensidad para una primera región 16 de la superficie superior 18 que es diferente de la región de análisis 40. Estos datos de intensidad representan valores de intensidad medidos indexados contra la posición del plano focal F para una pluralidad de posiciones diferentes del plano focal F a lo largo de la trayectoria óptica O. En la presente realización, el controlador 14 energiza el mecanismo de traslación 22 para colocar la platina de muestra 4 en una posición inicial a lo largo de la trayectoria óptica O con relación al plano focal F (Paso 2 de la Figura 3) y, preferiblemente, pero no esencialmente, alinear el centro de la superficie superior 18 con la trayectoria óptica O, de modo que los datos de intensidad que se generan posteriormente serán para la primera región 16 que aquí está en la parte más alta de la superficie de muestra 18. El controlador 14, en la presente realización, energiza el láser 8 para generar el haz láser L que impacta en la superficie superior 18 de la muestra en la primera región 16. La señal eléctrica recibida emitida desde el detector 10 indexada contra una representación de la posición inicial se almacena en una memoria 26 (Paso 4 de la Figura 3) como un elemento de los datos de intensidad. El controlador 14 funciona entonces para energizar el mecanismo de traslación 22 para mover la platina de muestra 4 a una nueva posición a lo largo de la trayectoria óptica O con relación al plano focal F (Paso 6 de la Figura 3); para hacer que el láser 8 emita de nuevo un haz L que impacta en la primera región 16 y almacenar la señal eléctrica recibida emitida desde el detector indexado 10 contra una representación de la nueva posición en una memoria 26 (Paso 8 de la Figura 3) como elementos adicionales de los datos de intensidad. Estos pasos (Paso 6 y Paso 8) se repiten hasta que se determine en el controlador (Paso 10) que se ha alcanzado una posición final a lo largo de la trayectoria óptica O. Las posiciones inicial y final de la platina de muestra 4 a lo largo de la trayectoria óptica O con respecto al plano focal F corresponden a un intervalo predeterminado de posiciones seleccionadas para asegurar que la posición en la que el plano focal F está en coincidencia (o casi coincidencia) con la superficie superior 18 de la muestra 20 en la platina de muestra 4 está incluida. Esta posición representa una posición óptima a la que la intensidad de la radiación electromagnética que incide sobre el detector 10 está en un nivel máximo (o casi el máximo). En una realización, la variación en la posición se realiza iterativamente de modo que la platina de muestra 4 toma posiciones discretas entre las posiciones inicial y final. En otra realización, la variación en la posición se realiza de forma sustancialmente continua entre las posiciones inicial y final. En algunas realizaciones, el láser 8 puede energizarse por medio del controlador 14 solo durante una dirección de movimiento de la platina de muestra 4 y en otras realizaciones el láser 8 se energiza durante un movimiento bidireccional de la platina de muestra 4.

En algunas realizaciones, el controlador 14 puede energizar el mecanismo de traslación 22 durante este ciclo de generación de datos de intensidad para mover la platina de muestra 4, tal como para describir un círculo (como se ilustra en la Fig. 2) como la primera otra región 16, para exponer una nueva parte de la superficie superior 18 para cada nueva posición de la platina de muestra 4 a lo largo de la trayectoria óptica O. Cada nueva parte de la primera

región 16 debe estar suficientemente cerca de la nueva parte anterior de esa región 16 de modo que la topografía de la superficie superior 18 no cambie significativamente (es decir, no tenga ningún efecto mensurable sobre el plasma debido a cambios de altura) y que la composición permanece constante dentro del límite que las variaciones de composición no afectan de forma mensurable la intensidad del plasma.

En algunas realizaciones, la intensidad del plasma se mide en una o más longitudes de onda específicas en cada una de las posiciones entre las posiciones inicial y final. En algunas realizaciones, pueden seleccionarse dos longitudes de onda específicas tales como las líneas de emisión de plasma de carbono a 193 nanómetros (nm) y a 230 nm ilustradas en la Figura 4 respectivamente como C₁₉₃ (línea oscura) y C₂₃₀ (línea clara). La línea de emisión C₁₉₃ se debe al carbono neutro mientras que C₂₃₀ se debe al carbono ionizado y se produce a una temperatura de plasma más alta que la línea de emisión C₁₉₃. Debido a las características del plasma generado, la temperatura más alta se produce en el plasma a cierta distancia por encima de la superficie superior 18 de la muestra. Esto significa, a su vez, que la posición de la platina de muestra 4 a lo largo de la dirección z a la que se logra la intensidad máxima del plasma para cada línea de emisión (C₁₉₃ y C₂₃₀) será diferente. Esta diferencia puede utilizarse para determinar una dirección en la que mover la platina de muestra 4 en un procedimiento de enfoque automático como se describe a continuación. Se apreciará que la línea de emisión elemental puede seleccionarse basándose en la composición de muestra esperada, por ejemplo, debe seleccionarse una línea de emisión debido a un elemento que constituye la matriz de la muestra básica en lugar de una línea de emisión debido a una posible impureza de la muestra (por ejemplo, líneas de emisión elemental de carbono, hidrógeno o nitrógeno en una muestra orgánica). La otra línea de emisión puede seleccionarse para representar la emisión de plasma continua a medida que se sabe que la intensidad de la emisión continua aumenta con el aumento de la temperatura del plasma.

Una vez que el controlador 14 ha sido operado para lograr todas las posiciones deseadas entre las posiciones inicial y final, el controlador 14 está configurado para acceder a la memoria 26 (Paso 12 de la Figura 3) y para procesar los datos de intensidad almacenados para identificar una posición óptima (Z_{OPT}) de la platina de muestra 4 a lo largo de la dirección z correspondiente a una intensidad máxima (o casi máxima) de los datos de intensidad almacenados (Paso 12a de la Figura 3) y para activar el mecanismo de traslación 22 para mover la platina de muestra 4 a la posición óptima así identificada (Paso 12b de la Figura 3). Por ejemplo, a partir de la Figura 4, puede verse que en esa realización Z_{OPT} es aproximadamente 0,6 milímetros (mm).

El controlador 14 está configurado además para controlar el sistema LIBS 2 para realizar un ciclo de generación de calibración (Paso 14 de la Figura 3), durante el cual el controlador 14 genera una transformación matemática usando datos de intensidad almacenados en la memoria 26 que la transformación correlaciona una posición óptima a lo largo de la dirección z con una propiedad medible de una región de la superficie de muestra superior 18 y almacena la transformación matemática en la memoria 26 para su uso en un procedimiento de enfoque automático descrito a continuación.

En algunas realizaciones, el ciclo de generación de calibración (Paso 14) comprende generar la transformación matemática que une la posición de la platina de muestra 4 a lo largo de la dirección z con intensidad usando los datos de intensidad almacenados en la memoria 26 que se obtuvo de la primera región 16 de la superficie superior 18 de la muestra 20 durante el ciclo de generación de perfil. Durante un ciclo de análisis (véase la Figura 5) de estas realizaciones, el controlador 14 en el Paso a 16 opera el mecanismo de traslación 22 para mover la muestra 20 en el plano x-y para presentar una región de análisis 40 de la superficie superior 18 que no se empleó en la generación de la transformación matemática en el Paso 14. En un Paso 18 el láser 8 es operado por el controlador 14 para crear un plasma a partir de esta región de análisis 40 y la intensidad del plasma creado se obtiene como los datos medidos de una región de la superficie de muestra superior 18 con la que la transformación matemática correlaciona la posición óptima Z_{OPT}. En un Paso 20, el controlador 14 inicia entonces una rutina de enfoque automático durante la cual la transformación matemática se aplica a la intensidad obtenida y se determina una posición a lo largo del eje z correspondiente a esta intensidad. Esta posición se compara con la posición óptima Z_{OPT} y se calcula una diferencia.

En algunas realizaciones, las intensidades de emisión en dos longitudes de onda diferentes pueden determinarse en correspondencia a diferentes emisiones de temperaturas. Como se ilustra en la Figura 4, para posiciones a lo largo de la dirección z a la que la intensidad medida de la emisión de temperatura más alta (aquí la emisión C₂₃₀) está por debajo de la otra emisión (aquí la emisión C₁₉₃) esto corresponderá a una superficie de muestra por debajo de la ubicación óptima Z_{OPT} y cuando la intensidad medida está por encima de la otra, corresponderá a una superficie de muestra por encima de la ubicación óptima Z_{OPT}. Esta información puede utilizarse en el controlador 14 para determinar una dirección de movimiento requerida de la platina de muestra 4 a lo largo de la dirección z.

En un paso 22, el controlador 14 opera entonces el mecanismo de traslación 22 para mover la platina de muestra 4 una cantidad correspondiente a la diferencia calculada (y opcionalmente en una dirección determinada a partir de una comparación de las intensidades de las emisiones en dos longitudes de onda como se discutió anteriormente) y, de esta manera, llevar el plano focal F en coincidencia (o casi coincidencia) con la superficie superior 18 de la muestra 20 en la tapa de muestra 4 en la región de análisis 40. En un paso 24, el controlador 14 opera entonces el láser 8 para generar de nuevo un plasma a partir de esta región de análisis 40. En un Paso 26, el controlador 14 opera la unidad de determinación de composición elemental 12 para analizar la salida de señal eléctrica que es indicativa de la magnitud de la radiación electromagnética en función de la longitud de onda incidente en el detector 10 que recibe del detector 10. La composición de esa región de análisis 40 de la muestra 20 se determina luego

mediante la unidad de determinación de composición elemental 12 a partir de estos datos de intensidad dependiente de longitud de onda de una manera que se conoce en la técnica del análisis de LIBS.

En algunas realizaciones, el ciclo de generación de calibración (Paso 14) comprende realizar los pasos ilustrados en la Figura 6 para generar un mapa de superficie. En el Paso 14a, el controlador 14 opera el mecanismo de traslación 22 para mover la platina de muestra una cantidad predeterminada en el plano x-y para exponer otra región adicional de la superficie superior 18 de la muestra 12 al haz láser L. En el Paso 14b, el controlador 14 energiza el láser 8 para generar un plasma en esta otra región adicional y el detector 10 genera una salida correspondiente a una intensidad de radiación electromagnética de este plasma. En el Paso 14c, el controlador 14 funciona para determinar una posición a lo largo de la dirección z correspondiente a esta intensidad. Esta posición se compara con la posición óptima y, en algunas realizaciones, se calcula una diferencia Δz entre los dos que en el Paso 14d se almacena en la memoria 26 indexada contra la ubicación de esta región adicional (tal como la posición absoluta x, y de la platina de muestra 4 o las posiciones Δx , Δy medida en relación con la ubicación x, y de la primera región 16 en la que se registró la variación de la intensidad con la posición a lo largo de la dirección z u otra elección de origen para el sistema de coordenadas). En algunas realizaciones, esta diferencia Δz puede determinarse en un paso posterior y las posiciones determinadas a lo largo de la dirección z se almacenan en la memoria 26 indexada contra una indicación de la ubicación de las otras regiones asociadas.

Estos pasos se repiten hasta que se determine en el Paso 14e que un número suficiente de otras regiones adicionales de ubicaciones conocidas en el plano x-y se han expuesto al haz láser L de modo que se pueda generar una transformación matemática. En algunas realizaciones, con la platina de muestra 4 establecida en la ubicación óptima z_{OPT} , las otras regiones adicionales se encuentran en uno o más círculos (ilustrados en la Figura 2 como tres círculos 34,36,38).

En el Paso 14f se genera la transformación matemática que mapea la cantidad de movimiento a lo largo de la dirección z (Δz) necesaria para lograr la posición óptima z_{OPT} con la ubicación de la región en el plano x-y. Esto puede lograrse mediante un ajuste de superficie spline o polinomial, por ejemplo, mediante el uso de los algoritmos correspondientes proporcionados en paquetes de software disponibles comercialmente como Matlab® de MathWorks, Natick, MA 01760-2098, Estados Unidos que crea una calibración que interpola entre los puntos medidos.

Durante un ciclo de análisis (véase la Figura 7) de estas realizaciones que emplean mapeo de superficie como la transformación matemática en el paso 28, el controlador 14 opera el mecanismo de traslación 22 para mover la muestra 20 una cantidad conocida en el plano x-y (Δx , Δy) para presentar una región de análisis 40 de la superficie superior 18 que no se empleó en la generación de la transformación matemática en el Paso 14. La ubicación absoluta (o alternativamente relativa), generalmente una indicación de las coordenadas x e y, de la región de análisis 40 en el plano x-y se usa como los datos medidos de una región de la superficie de muestra superior 18 con la que la transformación matemática correlaciona la posición óptima z_{OPT} . El controlador 14 inicia entonces una rutina de enfoque automático durante la cual, en el Paso 30, la transformación matemática se aplica a la información de ubicación obtenida y se calcula una cantidad de movimiento Δz a lo largo del eje z necesario para lograr la posición óptima z_{OPT} para la región de análisis 40. En el Paso 32, el controlador 14 opera entonces el mecanismo de traslación 22 para mover la platina de muestra 4 una cantidad correspondiente a la cantidad calculada de movimiento Δz para llevar así el plano focal F en coincidencia (o casi coincidencia) con la superficie superior 18 de la muestra 20 en la platina de muestra 4 en la región de análisis 40. En el Paso 34, el controlador 14 opera el láser 8 para generar un plasma a partir de esta región de análisis 40 y en el Paso 36 opera la unidad de determinación de composición elemental 12 para analizar la salida de señal eléctrica que es indicativa de la magnitud de la radiación electromagnética del plasma generada en función de la longitud de onda incidente en el detector 10 que recibe del detector 10 y para determinar la composición de esa región de análisis 40 de la muestra 20, a partir de estos datos de intensidad dependiente de longitud de onda de una manera que se conoce en la técnica del análisis de LIBS.

Un ejemplo del sistema 2 de análisis de LIBS descrito con referencia a la Figura 1 que está configurado para operar según el método descrito en relación con las Figuras 2, 3, 4, 6 y 7 se describirá ahora con referencia a la Figura 8.

Durante un ciclo de generación de datos de intensidad (véase la Figura 3) para una muestra 20 ubicada en la platina de muestra 4, el controlador 14 accede y ejecuta el código de programa almacenado en la memoria 26 para provocar la adquisición y almacenamiento en la memoria 26 de los datos de intensidad para las líneas de emisión C_{193} y C_{230} . Específicamente en esta realización, el controlador 14 activa el mecanismo de traslación 22 para mover la platina de muestra 14 en un círculo y exponer secuencialmente una pluralidad de nuevas secciones de la primera región 16 de la superficie superior 18 al haz láser L. En esta realización, el mecanismo de traslación 22 se activa para mover la muestra 20 de modo que la pluralidad de secciones de la primera región se encontrará en un círculo 16 cerca del centro de la muestra cilíndrica 20. En cada una de la pluralidad de las nuevas secciones de la primera región 16, el controlador 14 controla el mecanismo de traslación 22 para mover la platina de muestra 4 a una nueva posición a lo largo de la dirección z con cada posición seleccionada de manera que todas las posiciones juntas abarcan un rango predeterminado de posiciones que incluye la posición óptima z_{OPT} y posiciones por debajo y por encima de esta posición óptima z_{OPT} . Los datos de intensidad que se almacenan en la memoria 26 representan valores de intensidad de la radiación electromagnética generada por el plasma, aquí a 193 nm y 230 nm, indexados contra la posición a lo largo de la dirección z como se ilustra en la Figura 4. Como se discutió anteriormente en relación con la Figura 4, la curva 30 representa la variación de intensidad con la posición z en milímetros a 193 nm y la curva 32 representa la variación en la intensidad en las mismas posiciones a 230 nm. Una comparación de las dos intensidades en una misma posición z permite una determinación de la dirección de movimiento de la superficie de muestra en la dirección z para lograr la posición óptima z_{OPT} .

Los datos de intensidad almacenados en la memoria 26 que están relacionados con la emisión a 193 nm (producida más cerca de la superficie de muestra 18) son procesados por el controlador 14 para determinar una posición en la dirección z en la que las intensidades medidas están en un nivel máximo. Esta posición determinada representa la posición óptima z_{OPT} en cuyo lugar el plano focal F del haz láser L y la superficie superior 18 de la muestra 20 tienen coincidencia (o casi coincidencia) y aquí se determina que es 0,6 mm.

Una vez que el controlador 14 determina la posición óptima z_{OPT} el sistema 2 de análisis de LIBS realiza un ciclo de generación de calibración (véase la Figura 6) bajo el control del controlador 14. Durante el ciclo de generación de calibración, el sistema 2 se controla para adquirir datos de intensidad de emisión de plasma de una pluralidad de ubicaciones conocidas en la superficie superior 18 de la muestra 20 y una misma ubicación fija del portamuestras 4 en la dirección z con relación a la ubicación óptima z_{OPT} (preferiblemente la posición óptima z_{OPT}). Específicamente en esta realización, con la posición de la platina de muestra 4 fijada en una posición a lo largo de la dirección z con respecto a la posición óptima z_{OPT} (que aquí se determina en z_{OPT}), el controlador 14 activa el mecanismo de traslación 22 para mover la platina de muestra 14 para exponer secuencialmente una pluralidad de otras regiones que describen círculos 34,36,38 de la superficie superior 18 de la muestra 20 al haz láser L donde cada región de la pluralidad de otras regiones tiene una ubicación conocida en el plano x-y en la superficie de muestra 18 que es diferente de todas las demás regiones expuestas previamente al haz láser L. En esta realización, el mecanismo de traslación 22 es activado por el controlador 14 para mover la platina de muestra 4 (por lo tanto, la muestra 20) de modo que la pluralidad de otras regiones se encontrará en uno o más (aquí tres) círculos 34,36,38 en la superficie superior 18 de la muestra 20.

En cada una de la pluralidad de otras regiones en los círculos 34,36,38, el controlador 14 opera el láser 8 para generar un haz láser L que impacta en la superficie superior 18 en esta otra región y generar un plasma. Los valores de intensidad de la radiación electromagnética incidente en el detector 10 en las dos longitudes de onda 193 nm y 230 nm desde el plasma se almacenan en la memoria 26 junto con una representación de la ubicación de la otra región, por ejemplo coordenadas cartesianas (x, y) con un origen en el centro de la muestra 20. Cada valor de intensidad de este tipo para la emisión a 193 nm se compara en el controlador 14 con los valores de intensidad que constituyen los datos de intensidad obtenidos en la pluralidad de posiciones diferentes de la platina de muestra 4 a lo largo de la dirección z y una posición a lo largo de la dirección z determinada a partir de la misma en la que el valor de intensidad de la emisión de 193 nm y el valor de intensidad de los datos de intensidad tiene coincidencia (o casi coincidencia). A partir de este valor Δz puede calcularse como una diferencia entre la posición determinada a lo largo de la dirección z y la posición óptima z_{OPT} . Por lo tanto, este valor Δz representa el movimiento en la dirección z requerida en esa región para llevar la superficie a esa región y el plano focal F del haz láser L en coincidencia (o casi coincidencia). En la presente realización, el controlador 14 accede a una transformación matemática almacenada en la memoria 26 mediante la cual los valores de intensidad están vinculados a la posición a lo largo de la dirección z y aplica el valor de intensidad de la emisión de 190 nm en esa región a la transformación para calcular la posición en la que se logra la coincidencia. Como se discutió anteriormente, una comparación de las intensidades de 193 nm y 230 nm en esta región puede emplearse para determinar una dirección de movimiento a lo largo del eje z necesario para lograr la posición óptima z_{OPT} . Uno o ambos de la posición determinada o el valor calculado Δz del movimiento requerido (preferiblemente el último) se almacena en la memoria 26 como datos de movimiento indexados contra la ubicación de la otra región en el plano x-y.

En la adquisición de datos de movimiento para la totalidad de la pluralidad de otras regiones diferentes asociadas con los círculos 34,36,38 se recoge y el controlador 14 procesa los datos de movimiento indexados adquiridos para generar una transformación matemática que vincula los datos de movimiento a la ubicación de una región en el plano x-y y almacena esta transformada en la memoria 26 (ilustrada por el gráfico de malla 42 en la Figura 8). La transformación matemática se puede generar a partir de un accesorio spline cúbico de los puntos de datos (ejemplificado por P_1 en la Figura 8) usando algoritmos de ajuste matemático comúnmente conocidos en la técnica, tales como el software disponible comercialmente tal como Matlab® de MathWorks, Natick, MA 01760-2098, EE. UU.

El controlador 14 funciona entonces para controlar el sistema 2 de análisis de LIBS para realizar un ciclo de análisis (véase la Figura 7) durante el cual el controlador 14 activa el mecanismo de traslación 22 para al menos una vez mover la platina de muestra 4 una cantidad conocida y exponer una región de análisis 40 de la superficie superior 18 de la muestra 8 al haz láser L que no ha sido expuesto previamente al haz láser L. Dado que la platina de muestra 4 se mueve una cantidad conocida, entonces se conoce la ubicación de la región de análisis 40. El controlador 14 funciona para acceder a la transformación matemática y aplicarla a la ubicación conocida de esta región de análisis 40 (aquí a las coordenadas x, y de la región 40) para determinar una posición z_{OPT} de la platina de muestra 4 en la dirección z en la que el plano focal F coincide con la superficie superior 18 en esa región de análisis 40 y luego controla el mecanismo de traslación 22 para mover la platina de muestra una cantidad Δz en la dirección z para lograr la posición óptima z_{OPT} . El controlador 14 provoca entonces la energización del láser 8. El haz láser L que se genera por el láser energizado 8 impacta en la región de análisis expuesta 40 y se genera un plasma. La salida del detector 10 que representa la intensidad de la radiación electromagnética de la incidencia del plasma generado se pasa a la unidad de determinación de composición elemental 12 para su análisis de una manera conocida en la técnica para determinar cuantitativa o cualitativamente la concentración o presencia de elementos de interés en la región de análisis 40 de la superficie superior 18 de la muestra 20 de la que se generó el plasma.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema (2) de análisis de LIBS que comprende una disposición de lente de enfoque (6) que tiene un plano focal (F); un láser (8) configurado para propagar un haz láser (L) en una dirección a lo largo de una trayectoria óptica (O) a través de la disposición de lente de enfoque (6) para enfocarse en el plano focal (F); un detector (10) que tiene una salida proporcional a una intensidad de radiación electromagnética; un portamuestras (4) para contener una muestra (20) con una superficie superior (18) que intersecciona con la trayectoria óptica (O); un mecanismo de traslación (22) operable para efectuar un movimiento relativo del portamuestras (4) y la disposición de lente de enfoque (6) para variar una posición del plano focal (F) a lo largo de la trayectoria óptica (O) con respecto al portamuestras (4); y un controlador (14) configurado para controlar automáticamente el funcionamiento del mecanismo de traslación (22) que efectúa el movimiento relativo para lograr una posición óptima Z_{OPT} en el que el plano focal (F) y una región de análisis (40) de la superficie superior (18) que se cruzan con la trayectoria óptica (O) están en coincidencia o casi coincidencia **caracterizado porque** el sistema (2) comprende además una memoria (26) accesible por el controlador (14) y que tiene almacenado una transformación matemática, cuya transformación matemática correlaciona los datos medidos para una región de la superficie superior (18) que intersecciona la trayectoria óptica (O) con una posición óptima Z_{OPT} y que se genera usando la salida del detector (10) obtenida de la radiación electromagnética del plasma creado por el haz láser (L) que impacta con una o más regiones (16;34;36;38) de la superficie superior (18) de la muestra (20), y **porque** el controlador (14) está configurado para calcular la posición óptima Z_{OPT} en la región de análisis (40) de la transformación matemática.
2. El sistema (2) de análisis de LIBS como se reivindicó en la reivindicación 1 **en donde** el controlador (14) está configurado para operar el mecanismo de traslación (22) para efectuar el movimiento relativo para lograr una pluralidad de posiciones diferentes del plano focal (F) a lo largo de la trayectoria óptica (O) con respecto al portamuestras (4) en una primera región (16) de la superficie superior (18); para operar el láser (8) para generar un plasma en cada una de la pluralidad de posiciones diferentes y para obtener en la memoria (26) una representación de la salida del detector obtenida de la radiación electromagnética del plasma generada en cada una de la pluralidad de posiciones diferentes indexadas contra la posición como datos de intensidad para su uso en la generación de la transformación matemática.
3. El sistema (2) de análisis de LIBS como se reivindicó en la reivindicación 2 **en donde** el controlador (14) está configurado para procesar los datos de intensidad para generar una expresión matemática que vincula el detector de salida a la posición del plano focal (F) y para almacenar la expresión matemática en la memoria como la transformación matemática.
4. El sistema (2) de análisis de LIBS como se reivindicó en la reivindicación 3 **en donde** el controlador (14) está configurado para operar el láser (8) para crear un plasma en la región de análisis (40); para obtener en la memoria (26) la salida del detector (10) obtenida de la radiación electromagnética del plasma creado como los datos medidos y para calcular la posición óptima para la región de análisis (40) aplicando la transformación matemática a los datos medidos.
5. El sistema (2) de análisis de LIBS como se reivindicó en la reivindicación 2 **en donde** el controlador (14) está configurado para operar el mecanismo de traslación (22) para mover la platina de muestra (4) en un plano perpendicular a la trayectoria óptica (O) para interseccionar en serie una pluralidad de otras diferentes regiones (34;36;38) de la superficie superior (18) con la trayectoria óptica (O), cada una región diferente (34;36;38) que tiene una ubicación conocida diferente en el plano; operar el láser (8) para crear un plasma en cada una de la pluralidad de otras diferentes regiones (34;46;38) y para generar la transformación matemática a partir de una comparación de la salida del detector (10) en cada una de las diferentes ubicaciones conocidas en el plano con los datos de intensidad.
6. El sistema (2) de análisis de LIBS como se reivindicó en la reivindicación 5 **en donde** la transformación matemática vincula la información que identifica la posición óptima con la ubicación de una región en el plano perpendicular a la trayectoria óptica y el controlador (14) está configurado para operar el sistema LIBS (2) para recoger una ubicación de la región de análisis (40) como los datos medidos.
7. Un método para operar un sistema (2) de análisis de LIBS según la reivindicación 1 que comprende ajustar automáticamente una posición de enfoque (F) del haz láser (L) emitido por el láser (8) a una posición óptima Z_{OPT} en la que el plano focal (F) y la región de análisis (40) de la superficie superior (18) que se cruzan con la trayectoria óptica (O) están en coincidencia o casi coincidencia (Paso 22; Paso 32) controlando automáticamente el funcionamiento del mecanismo de traslación (22) para efectuar el movimiento relativo para lograr la posición óptima Z_{OPT} ;
en donde el método comprende además
generar usando el controlador (14) una transformación matemática que correlaciona los datos medidos en una región de la superficie superior (18) que detecta la trayectoria óptica (O) con una posición óptima Z_{OPT} y que se genera usando la salida del detector (10) obtenida de la radiación

electromagnética del plasma creado por el haz láser (L) que impacta con una o más regiones (16; 34,36,38) de la superficie superior (18) de la muestra (20) (Paso 14; Paso 14f);
 obtener datos medidos para la región de análisis (40) de la superficie superior (18) (Paso 18; Paso 28) y aplicar la transformación matemática a los datos medidos para determinar la posición óptima Z_{OPT} en la región de análisis (40) (Paso 20; Paso 30).

8. El método según la reivindicación 7 **en donde** el método comprende los pasos adicionales de controlar automáticamente el mecanismo de traslación (22) para efectuar el movimiento relativo para lograr una pluralidad de posiciones diferentes del plano focal (F) a lo largo de la trayectoria óptica (O) con respecto al portamuestras (4) en una única región (16) de la superficie superior (18) (Paso 6); operando el láser (8) para generar un plasma en cada una de la pluralidad de posiciones diferentes y obtener en la memoria (26) una representación de la salida de detector obtenida de radiación electromagnética del plasma generado en cada una de la pluralidad de posiciones diferentes indexadas contra la posición como datos de intensidad (Paso 8) para su uso en la generación de la transformación matemática (Paso 14; Paso 14f).
9. El método según la reivindicación 8 **en donde** generar la transformación matemática comprende el procesamiento en el controlador (14), los datos de intensidad para generar una expresión matemática que vincula el detector emitido a la posición del plano focal (F) y almacenar la expresión matemática en la memoria como la transformación matemática (Paso 14).
10. El método según la reivindicación 9 **en donde** obtener los datos medidos para la región de análisis (40) de la superficie superior (18) (Paso 18) comprende operar el láser para crear una región de análisis de plasma de la superficie superior; y ajustar una posición de enfoque (F) del haz láser (L) emitido por el láser (8) a una posición óptima Z_{OPT} comprende calcular la posición óptima Z_{OPT} para la región de análisis aplicando la transformación matemática a la salida del detector obtenida de la radiación electromagnética del plasma creado (Paso 20); y operar el mecanismo de traslación(22) para mover la platina de muestra (4) a la posición óptima Z_{OPT} (Paso 22).
11. El método según la reivindicación 8 **en donde** generar la transformación matemática (Paso 14f) comprende hacer funcionar el controlador (14) para energizar el mecanismo de traslación (22) para mover la platina de muestra (4) en un plano perpendicular a la trayectoria óptica para interseccionar en serie una pluralidad de regiones diferentes de la superficie superior con la trayectoria óptica (Paso 14a); operar el láser (8) para crear un plasma en cada una de la pluralidad de regiones diferentes (Paso 14b) y almacenar en la memoria la salida del detector obtenida de la radiación electromagnética del plasma creada en cada una de la pluralidad de regiones diferentes indexadas contra la ubicación de la región correspondiente en el plano (Paso 14d) para su uso en la generación de la transformación matemática a partir de una comparación de la salida del detector en cada ubicación de la región correspondiente en el plano con los datos de intensidad (Paso 14f).

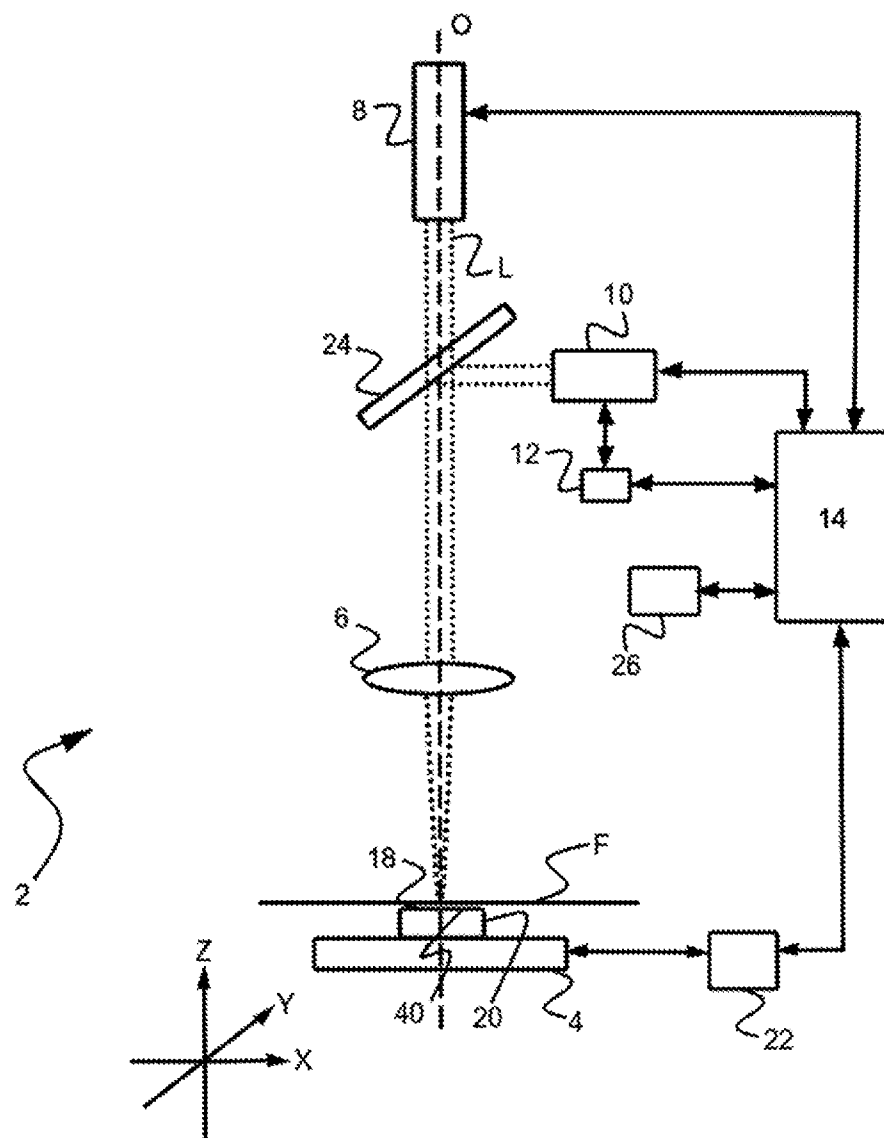


Figura 1

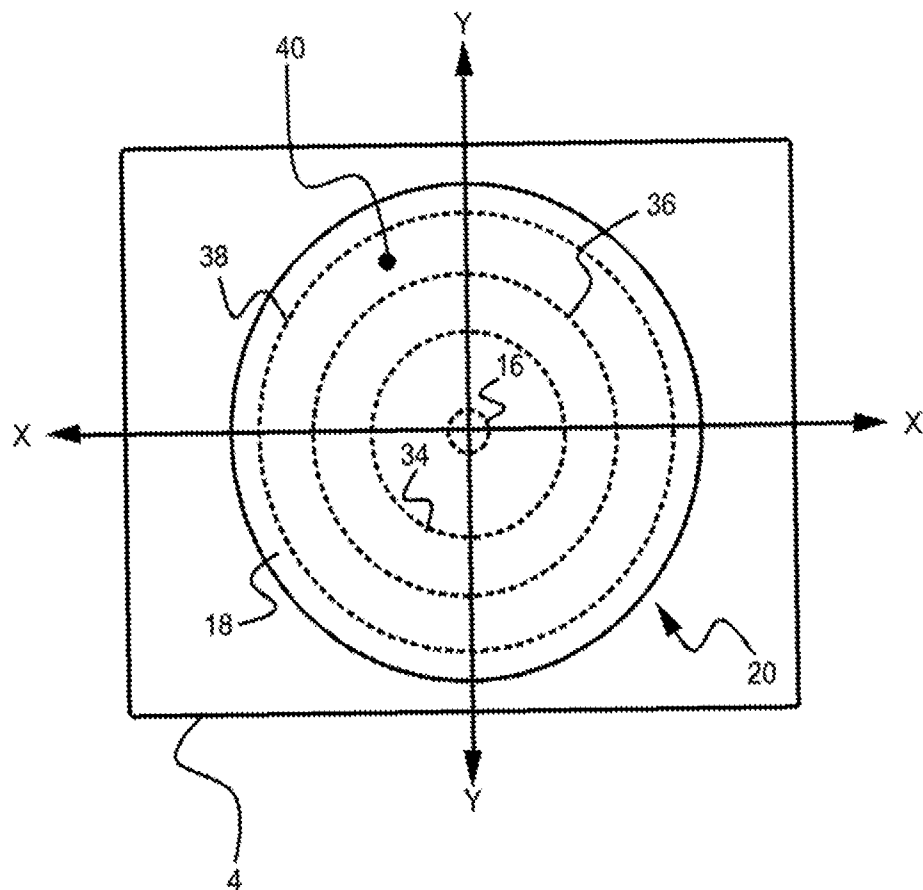


Figura 2

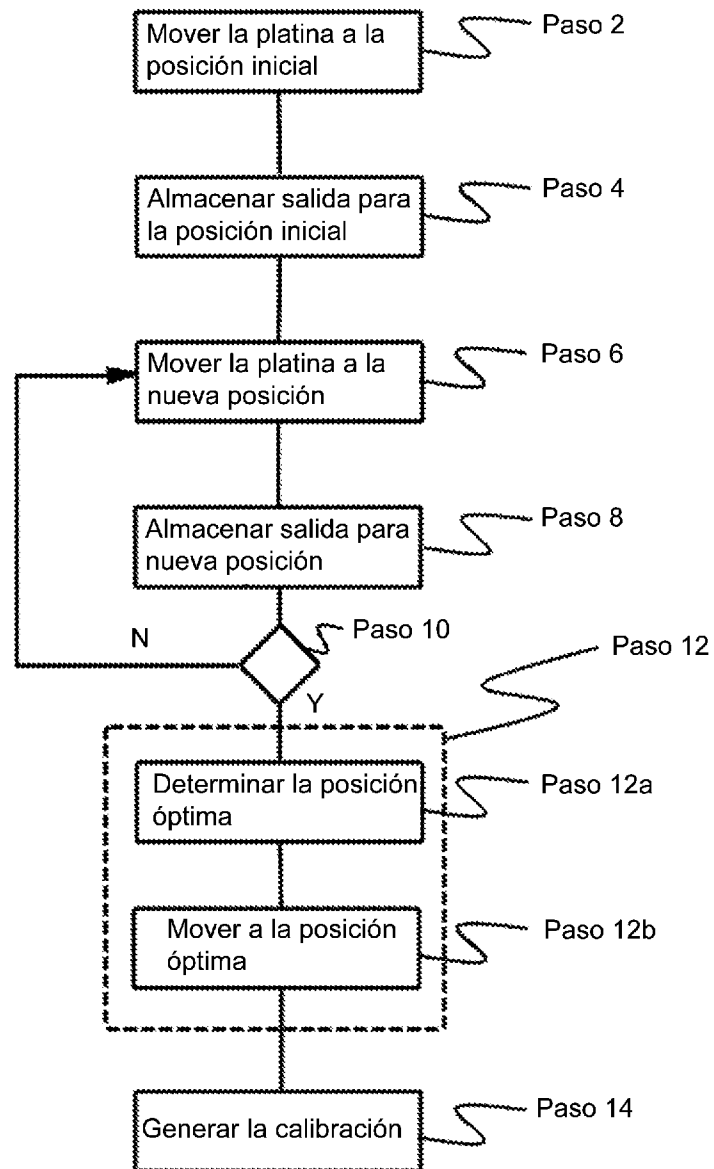


Figura 3

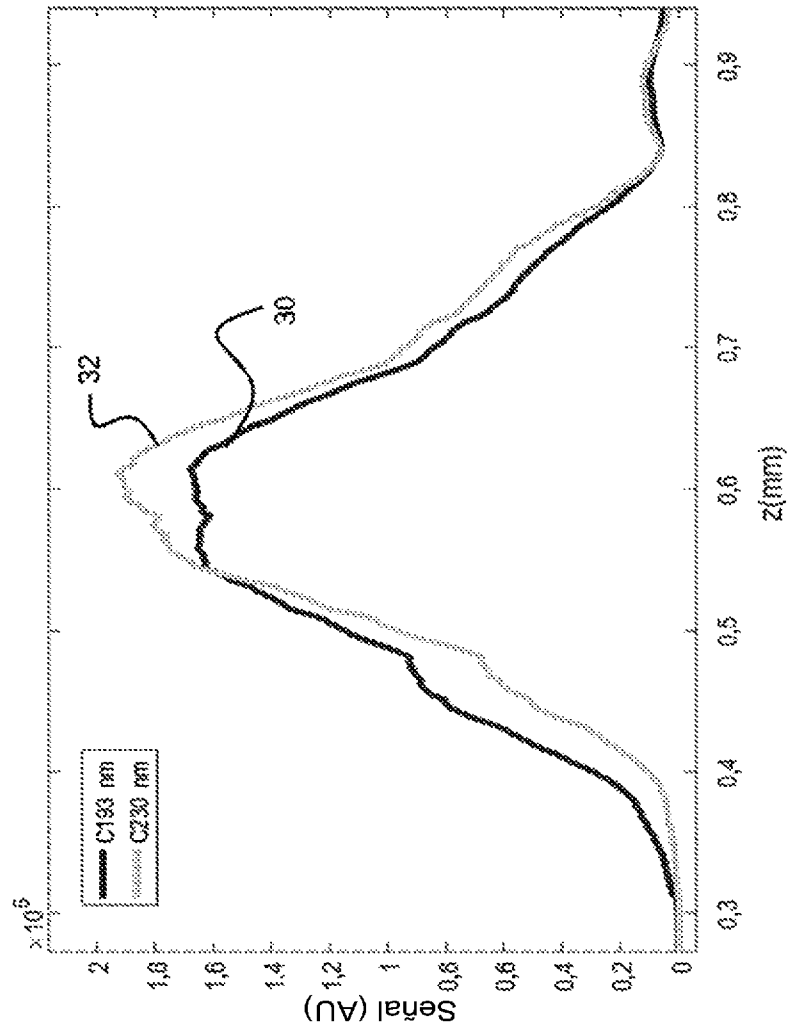


Figura 4

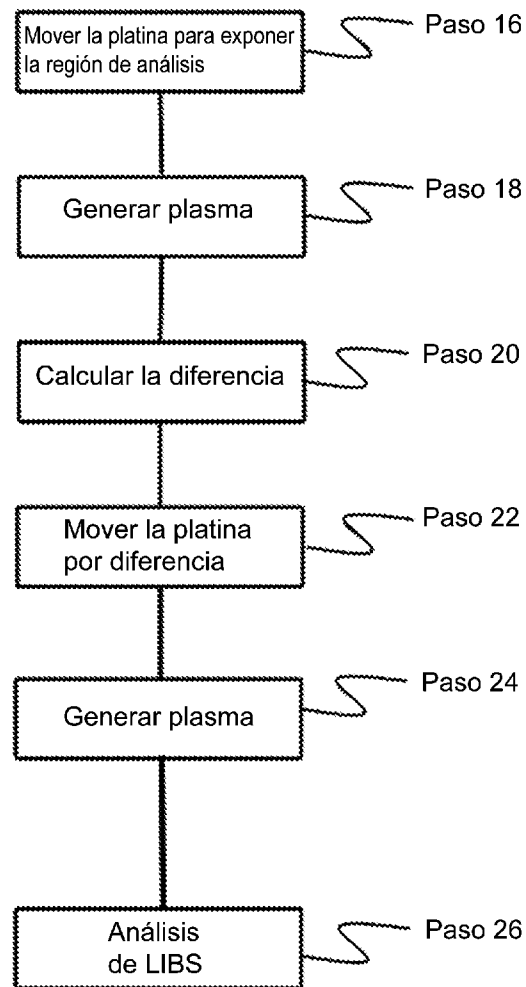


Figura 5

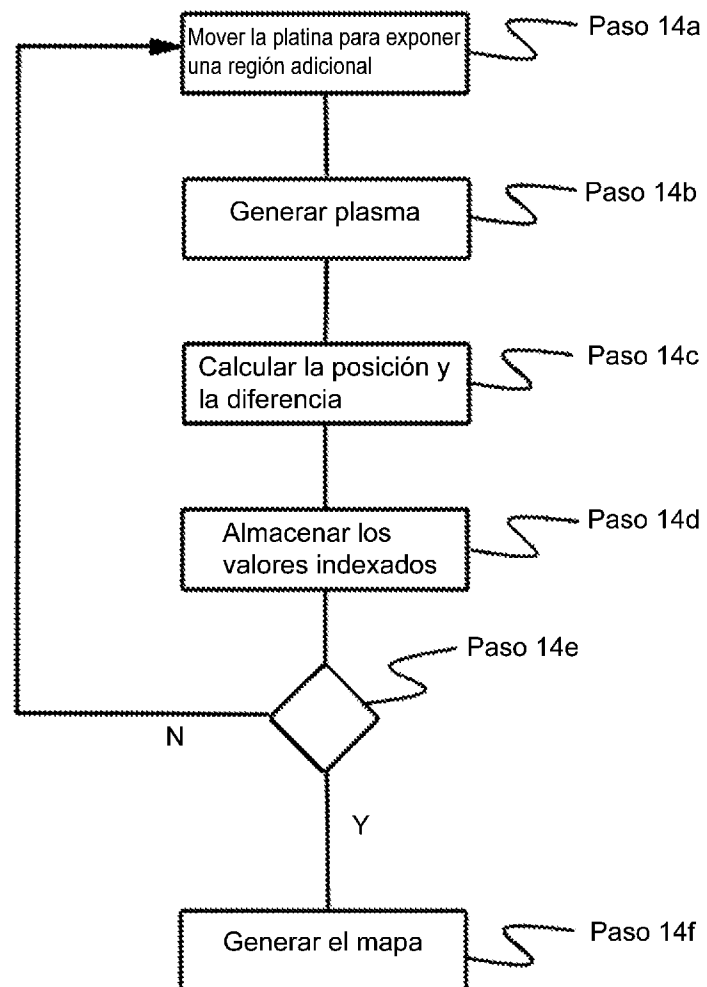


Figura 6

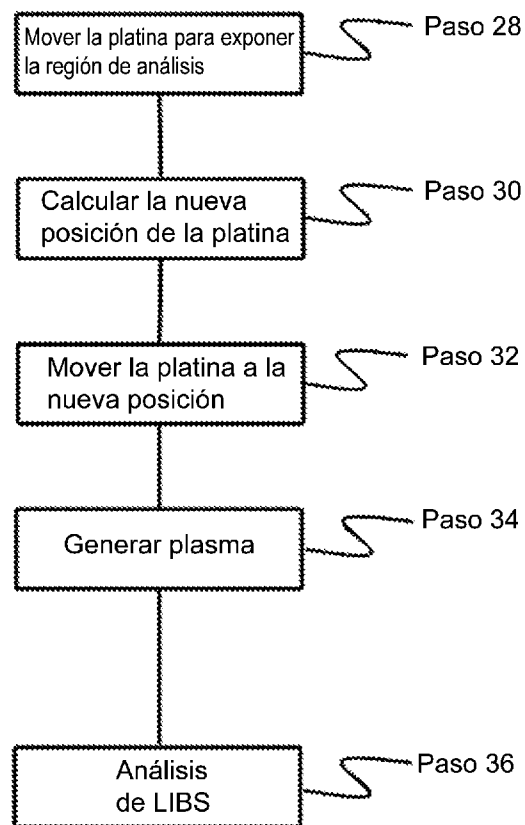


Figura 7

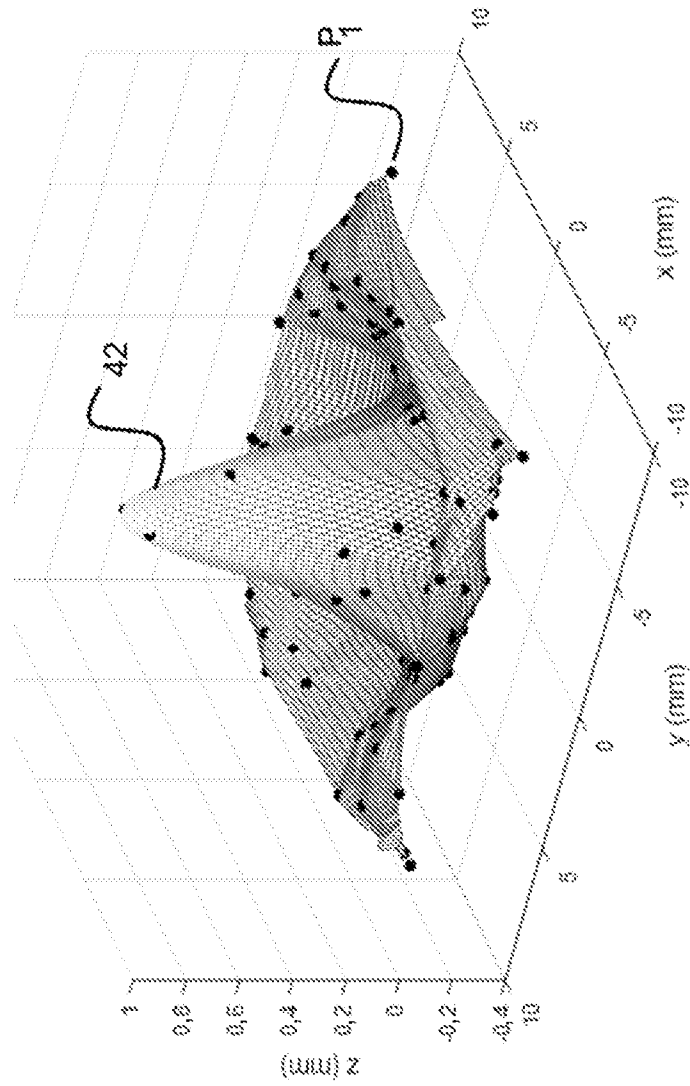


Figura 8