



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 234 373**

⑫ Número de solicitud: 200202546

⑤① Int. Cl.7: **G01N 21/63**
G01J 3/36

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: **06.11.2002**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2005**

⑫④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.06.2005

⑦① Solicitante/s: **Universidad de Málaga**
Plaza de el Éjido, s/n
29071 Málaga, ES

⑦② Inventor/es: **Palanco López, Santiago;**
Alises Castillo, Ana y
Laserna Vázquez, José Javier

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Sistema portátil para análisis químico elemental basado en espectrometría de emisión de plasmas inducidos por láser.**

⑤⑦ Resumen:

Sistema portátil para la realización de análisis químico elemental basado en espectroscopía de emisión de plasmas inducidos por láser.

Instrumento portátil basado en láser para la realización de análisis químico elemental que consta de una sonda de muestreo, que aloja en su interior la cabeza del láser y los sistemas de anclaje de las ópticas de enfoque del haz láser y de colección de la luz generada por el plasma. Esta sonda termina en una boquilla ajustable que permite el enfoque del láser a una distancia de trabajo constante e independiente del grosor de la muestra. En su extremo opuesto está unida a un umbilical que contiene el cableado de control y alimentación de la cabeza del láser. El otro extremo de este umbilical está unido a la unidad principal que alberga la fuente de alimentación del láser, un espectrógrafo, un dispositivo electro-óptico de detección y un ordenador que realiza el control de los instrumentos, la adquisición, el procesamiento de los datos y la cuantificación química elemental.

ES 2 234 373 A1

DESCRIPCIÓN

Sistema portátil para análisis químico elemental basado en espectrometría de emisión de plasmas inducidos por láser.

Campo de la técnica

La invención se encuadra en el sector técnico de análisis químico de materiales mediante espectroscopía de emisión atómica, concretamente en el relativo a la espectroscopía de emisión atómica de plasmas inducidos por láser.

Estado de la técnica

Actualmente los equipos portátiles de análisis elemental están basados en tres técnicas:

- A. Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) que permite realizar análisis químico cuantitativo con límites de detección aceptables. Sin embargo, la técnica aplicada a equipos portátiles plantea los inconvenientes propios del uso de radiaciones ionizantes como fuente de excitación, que derivan en la imposibilidad de obtener resultados de calidad analítica para elementos del primer y segundo periodo de la tabla periódica.
- B. Ionización por arco de corriente continua con posterior espectrometría óptica de emisión que puede rendir límites de detección similares a XRF en el laboratorio, sin los inconvenientes de seguridad radiológica que esta técnica plantea. Sin embargo, los resultados alcanzados están limitados por: (a) la necesidad de preparación de muestras, (b) la emisión de cuerpo negro, (c) el desgaste de los electrodos de grafito, y (d) sólo es aplicable a muestras conductoras de la electricidad.
- C. La técnica de ionización por chispa con espectrometría óptica resuelta en el tiempo posee sensibilidad suficiente para la aplicación requerida. Aun así la técnica presenta los siguientes inconvenientes: (a) es necesaria la preparación previa de la superficie a analizar, (b) hace uso de fuentes de alto voltaje de elevados tamaño y peso, (c) la descarga eléctrica se realiza a través de un tiratrón, componente de vida limitada y elevado coste, (d) sólo es aplicable a muestras conductoras de la electricidad.

Explicación de la invención

El sistema portátil para análisis químico elemental objeto de esta invención presenta la ventaja de estar basado en espectrometría de emisión de plasmas inducidos por láser, técnica con capacidad para analizar todo tipo de muestras con poca o ninguna preparación previa, tiempos de análisis muy reducidos y que ofrece la posibilidad de guiado de la luz con fibra óptica, lo que permite realizar análisis químico elemental de forma remota a gran distancia del instrumento. Su funcionamiento consiste esencialmente en que la luz procedente de una fuente láser se enfoca sobre la superficie de la muestra, lo que provoca la formación de un plasma constituido por átomos, iones y electrones. La luz emitida por el plasma se colecta y se guía hasta un espectrógrafo, donde la luz se dispersa y se registra mediante un dispositivo electro-óptico. Final-

mente los espectros son adquiridos en un ordenador que los procesa y presenta los resultados del análisis químico en una pantalla.

Un punto importante es la necesidad de un enfoque preciso del láser sobre la muestra con el fin de obtener resultados analíticos reproducibles. La presente invención soslaya este aspecto mediante: (i) el empleo de una sonda de muestreo especialmente diseñada para mantener una distancia de trabajo constante de la lente de enfoque a la muestra. (ii) El sistema de colección de luz independiente de la distancia de trabajo. De esta manera se minimiza –si no se suprime– el efecto que las irregularidades que la muestra pudiese presentar en su superficie tendrían sobre el resultado del análisis. Asimismo, el procedimiento de análisis ha sido diseñado para obtener información analítica de composición de cualquier tipo de muestra, independientemente de su rugosidad, del estado de degradación química de su superficie, o de posibles recubrimientos, tales como galvanizados, pinturas, etc., condición indispensable para su aplicación a la caracterización química *in situ*, de todo tipo de materiales sólidos, tales como metales y sus aleaciones, polímeros o rocas, entre otros.

Descripción de las figuras

Figura 1. Representación esquemática del sistema y de su funcionamiento.

Figura 2. Vista de la sección longitudinal de la pieza de anclaje de la lente de enfoque.

Figura 3. Vista de la planta, alzado anterior y posterior y perfil de la pieza de anclaje del sistema de colección al sistema de enfoque.

Figura 4. Vista de la sección longitudinal del cuerpo de la sonda de análisis, incluyendo una sección de los componentes de los sistemas de enfoque y colección, así como de la boquilla ajustable.

Figura 5. Vista de la sección longitudinal del sistema de colección de la luz emitida por el plasma.

Figura 6. Diagrama de flujo del procedimiento de análisis.

Descripción detallada de la invención

A continuación se describen en detalle, como un modo de realización preferida, los diferentes componentes del sistema portátil para análisis químico elemental objeto de la presente invención.

De acuerdo con la Figura 1, el sistema consta de una sonda de muestreo (1), que aloja en su interior la cabeza del láser y los sistemas de anclaje de las ópticas de enfoque del haz láser y de colección de la luz generada por el plasma. Esta sonda termina en una boquilla que se apoya sobre la muestra durante el análisis. El extremo opuesto de la sonda está unido a un umbilical (2) que contiene el cableado de control y alimentación de la cabeza del láser, los conductos de refrigeración del mismo y la fibra óptica que guía la luz colectada del plasma. El otro extremo de este umbilical está unido a la unidad principal (3), que contiene un espectrógrafo (5) al que se conecta la salida de la fibra óptica de guiado a través de un sistema óptico (4) que enfoca la luz en la rendija de dicho espectrógrafo. La luz dispersada en el espectrógrafo (5) es registrada mediante un dispositivo electro-óptico (6) cuya puerta de lectura se sincroniza al pulso láser mediante el dispositivo electrónico (7). Los espectros son adquiridos en un ordenador (8) que los procesa y presenta los resultados del análisis químico en una pantalla (9). La unidad principal (3) también contiene la fuente de alimentación del láser (10).

En la Figura 2 se presenta el detalle del dispositivo de enfoque que se fija a la cabeza del láser, coaxialmente al haz, mediante los tornillos roscados en los orificios (3) y (4). La lente de enfoque (1) se aloja como se muestra y se fija roscando la tuerca (2).

La pieza de unión del dispositivo de colección al dispositivo de enfoque contiene dos cavidades cilíndricas como se refleja en la Figura 3. En una de ellas (1) se introduce el vástago del dispositivo de enfoque descrito en la Figura 2, y en la otra cavidad (2) se aloja el dispositivo de colección de luz descrito en la Figura 5. La fijación de estas dos piezas a la que se describe, se realiza mediante dos tornillos roscados en los orificios (3) y (4).

Como se muestra en la Figura 4, la boquilla (5) situada en el extremo de muestreo de la sonda (6) se rosca a la misma permitiendo ajustar la distancia de trabajo entre la lente de colección (2) y la muestra (3). La tuerca (7) roscada en (5) contra el cuerpo de la sonda impide la pérdida del ajuste del conjunto. La boquilla presenta un hendidura exterior en su extremo más estrecho con objeto de acoplar el anillo tórico elastomérico (8) que actúa a modo de sistema de amortiguación del cuerpo de la sonda (6) contra la muestra (3). El haz láser (10) proveniente de la cabeza (1) se enfoca mediante la lente (2) 2 mm bajo la superficie de la muestra (3), generándose el plasma (4). La colección óptica (11) de la luz emitida por éste se realiza en modo colimado mediante el dispositivo (12), solidario al dispositivo de enfoque (9) a través de la pieza (13) detallada en la Figura 3.

El dispositivo de colección de la luz (2) mostrado en la Figura 5 contiene la lente esférica planoconvexa (3) de focal corta y pequeño diámetro que colecta la luz proveniente del plasma (4) de forma colimada y la enfoca sobre una fibra óptica (1) que la guía al espectrógrafo (5) de la Figura 1.

El esquema del procedimiento de adquisición y procesamiento de datos, preparación de muestra, calibrado y presentación de datos de composición elemental se detalla en el diagrama de flujo de la Figura 6 y se describe a continuación: Se obtiene un espectro de cada evento láser, calculándose después de cada adquisición, la precisión para los últimos 100 espectros adquiridos (en forma de desviación estándar relativa) de una o más líneas de emisión de elementos mayoritarios en la matriz. Cuando los valores de precisión son mejores que el 3% se considera que los últimos 100

espectros adquiridos son de suficiente calidad analítica e independientes de la rugosidad inicial de la superficie de la muestra. Su representatividad del global de la matriz se comprueba chequeando interferencias espectrales derivadas de posibles capas de galvanizado (Zn, Cu, Sn, Al), pintura (Pb, Ti) o tierra (Si, Ca, Al). Caso de ocurrir interferencias como las descritas, se seguirá adquiriendo espectros hasta la desaparición de dichas interferencias o hasta que el tiempo de análisis haya alcanzado un valor arbitrario considerado como límite. Cualquiera de los casos será informado junto al resultado final del análisis obtenido a partir de curvas de calibración de la intensidad neta del elemento de interés normalizada a la matriz, frente a la concentración de dicho elemento en una serie de materiales patrón.

Construcción

El material de fabricación del chasis del sistema no es determinante, aunque debido al carácter sensible de los componentes electrónicos y ópticos que lo integran, éste debe ser robusto, manteniendo el grado de compacidad y ligereza, con la finalidad de no aportar peso adicional excesivo al instrumento. El diseño de la cubierta exterior del analizador, así como la disposición interna de los componentes, no es necesariamente la que presenta el prototipo, sino que pueden variar dependiendo de la aplicación que vaya a darse al mismo. La fibra óptica, el espectrógrafo y el detector cubrirán un rango de longitudes de onda comprendido entre el ultravioleta y el visible (200 - 700 nm).

Para la fabricación de un prototipo se ha empleado perfil de aluminio extruido para la construcción de la unidad principal, con paneles laterales de chapa del mismo material. Para la fabricación de la sonda de muestreo se ha empleado poliéster reforzado con fibra de vidrio. La boquilla ajustable de esta sonda se ha fabricado en aluminio, al igual que las piezas que constituyen el sistema de sujeción de las ópticas de enfoque y colección.

Se diseñó y programó un programa informático para el control del procedimiento de análisis, capaz de detectar el grado de limpieza que va adquiriendo la superficie de la muestra y comenzar de forma automática la medida al alcanzarse la matriz del material. El programa realiza la adquisición y el procesamiento de los datos de forma automática, deteniendo el láser y ofreciendo los resultados de la composición de la muestra y de la precisión de la medida.

REIVINDICACIONES

1. Sistema portátil para la realización de análisis químico elemental basado en espectroscopia de emisión atómica de plasmas inducidos por láser **caracterizado** porque consta de:

- una sonda de muestreo, que aloja en su interior la cabeza del láser y los sistemas de anclaje de la lente de enfoque del haz láser y de la lente de colección de la luz generada por el plasma, inducido al incidir luz del láser sobre la muestra.
- una unidad principal, en la que se encuentra la fuente de alimentación del láser y que contiene un espectrógrafo, al que se conecta la salida de la fibra óptica de guiado a través de un sistema óptico que enfoca la luz en la rendija del espectrógrafo, que es donde se dispersa la luz generada por el plasma; un dispositivo electro-óptico para el registro de la luz dispersada en el espectrógrafo, cuya puerta de lectura se sincroniza al pulso láser mediante un dispositivo electrónico, y un ordenador para el procesamiento de los datos y presentación en una pantalla de los resultados del análisis químico.
- un umbilical que une la sonda de muestreo a la unidad principal y que contiene el cableado de control y alimentación de la cabeza del láser, los conductos de refrigeración del mismo y la fibra óptica que guía la luz colectada del plasma hasta el espectrógrafo de la unidad principal.

2. Sistema portátil para análisis químico elemental basado en espectroscopia de emisión atómica de plasmas inducidos por láser según reivindicación 1, **caracterizado** porque su funcionamiento consiste en los siguientes pasos: a) la luz procedente de la fuente láser se enfoca sobre la superficie de la muestra, lo que provoca la formación de un plasma constituido por átomos, iones y electrones, b) la luz emitida por el plasma se colecta y se guía a través de la fibra óptica hasta el espectrógrafo, donde la luz se dispersa, c) la luz dispersada se registra mediante el dispositivo electro-óptico y finalmente los espectros son adquiridos en un ordenador que los procesa y presenta los resultados del análisis químico en una pantalla.

3. Sistema portátil para análisis químico elemental basado en espectroscopia de emisión atómica de plasmas inducidos por láser según reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la sonda de muestreo dispone de un diseño en punta acabado en una boquilla de pequeño diámetro, a través de la cual se transmite el haz láser interrogante y se recupera la luz del plasma inducido por éste, permitiendo mantener constante la distancia de la muestra a las ópticas de enfoque y colección de luz.

4. Sistema portátil para análisis químico elemental basado en espectroscopia de emisión atómica de plasmas inducidos por láser según reivindicación 3, **caracterizado** porque la sonda de muestreo dispone de un sistema de captación de la luz proveniente del plasma de forma colimada, lo que permite tanto la exactitud analítica de la medida frente a fluctuaciones en la posición del plasma debidas a irregularidades de la superficie de la muestra inferiores al diámetro de la boquilla, como la precisión analítica de la medida frente a fluctuaciones en el tamaño del plasma analítico derivadas de la fluctuación pulso a pulso inherente a la fuente láser.

5. Sistema portátil para la realización de análisis químico elemental basado en espectroscopia de emisión atómica de plasmas inducidos por láser según reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque el procedimiento de análisis químico automático que utiliza (adquisición y procesamiento de datos, preparación de la muestra, calibrado y presentación de los datos de composición elemental) consiste en:

- a) Obtener un espectro de cada evento láser, calculándose después de cada adquisición la precisión para los últimos 100 espectros adquiridos (en forma de desviación estándar relativa), de una o más líneas de emisión de elementos mayoritarios en la matriz. Cuando los valores de precisión son mejores que el 3% se considera que los últimos 100 espectros adquiridos son de suficiente calidad analítica e independientes de la rugosidad inicial de la superficie de la muestra.
- b) Comprobar la representatividad del global de la matriz chequeando interferencias espectrales derivadas de posibles capas de galvanizado (Zn, Cu, Sn, Al), pintura (Pb, Ti) o tierra (Si, Ca, Al). En caso de ocurrir interferencias como las descritas, se siguen adquiriendo espectros hasta la desaparición de dichas interferencias o hasta que el tiempo de análisis haya alcanzado un valor arbitrario considerado como límite.
- c) Para cualquiera de los casos, se informa junto al resultado final del análisis obtenido a partir de curvas de calibración de la intensidad neta del elemento de interés normalizada a la matriz, frente a la concentración de dicho elemento en una serie de materiales patrón.

6. Uso del sistema portátil para la realización de análisis químico elemental basado en espectroscopia de emisión atómica de plasmas inducidos por láser de reivindicaciones anteriores, para la **caracterización** química elemental *in-situ*, de metales y sus aleaciones, materiales de base polimérica, rocas u otros materiales sólidos, independientemente de su conductividad eléctrica.

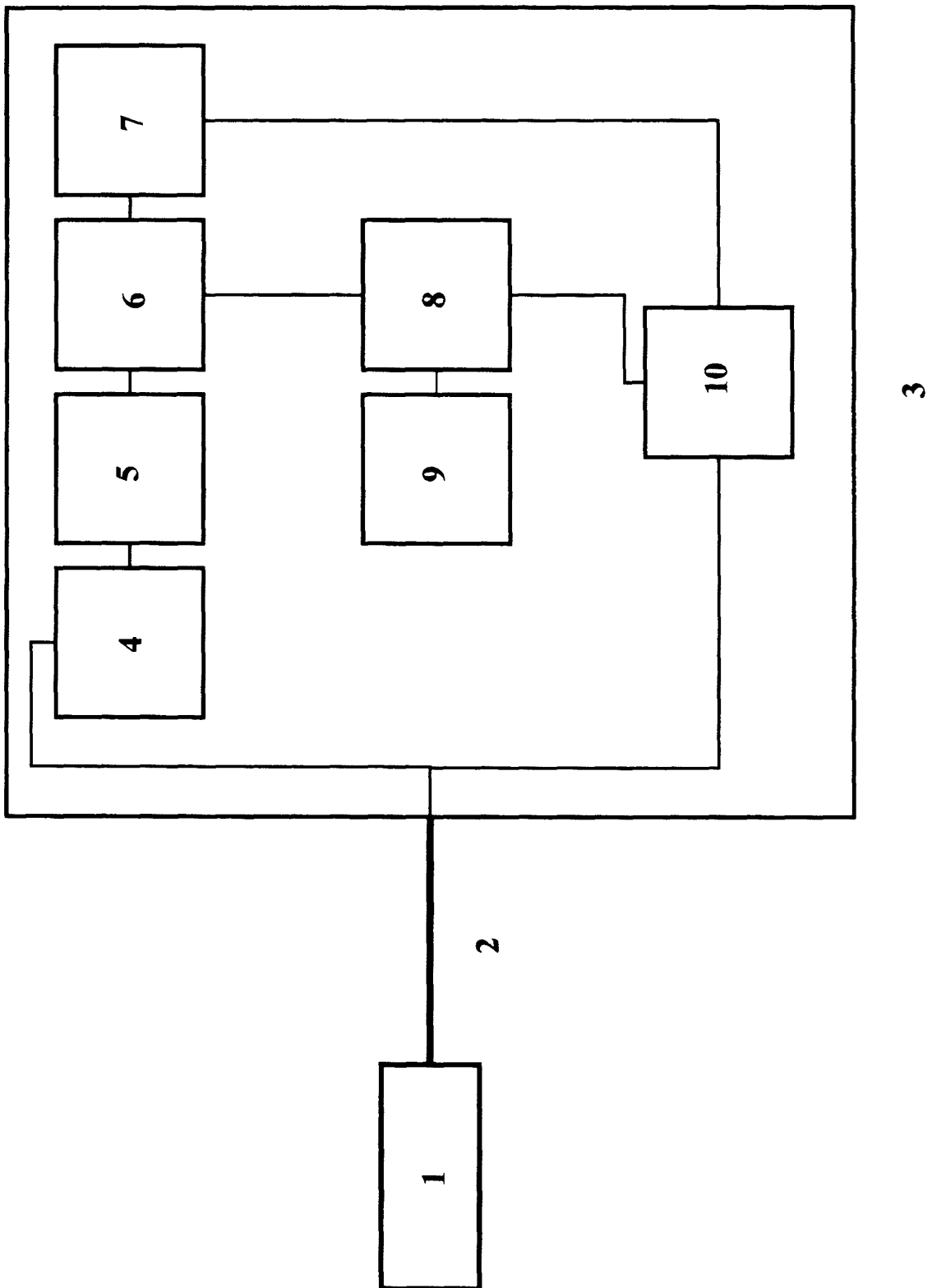


Figura 1

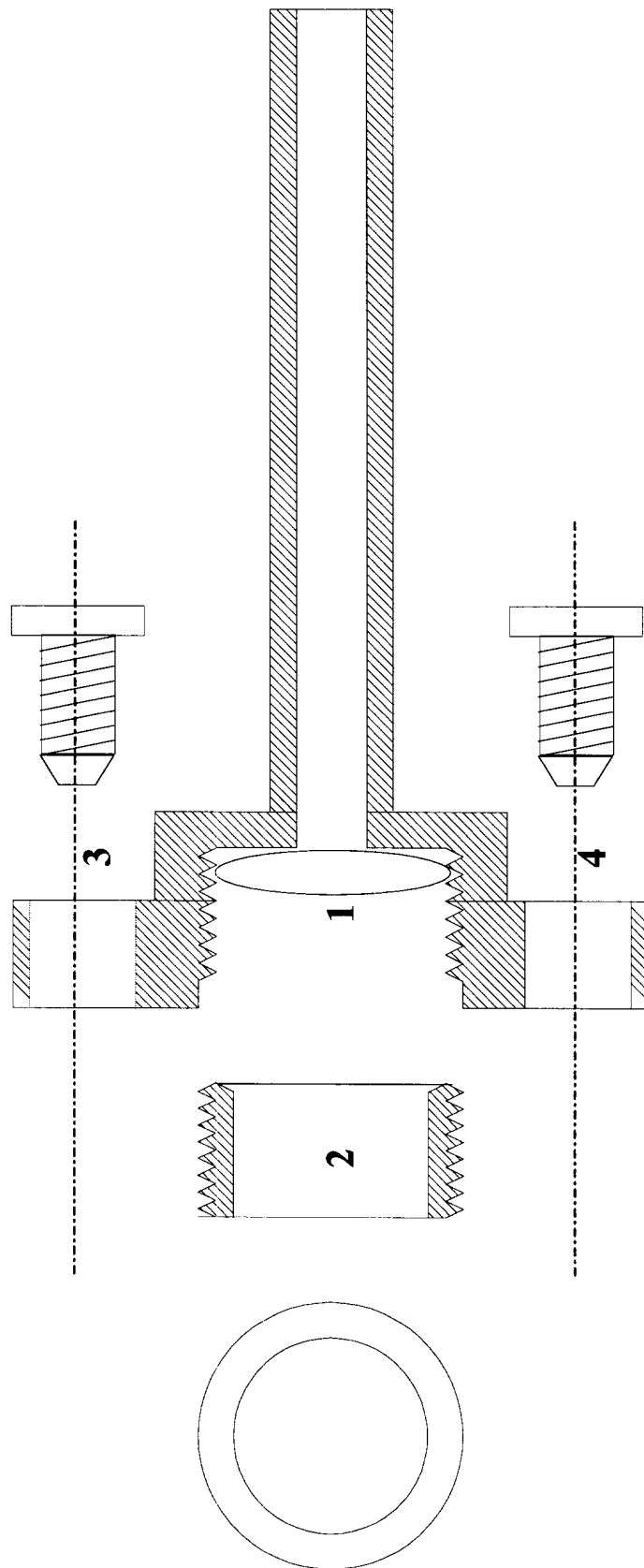


Figura 2

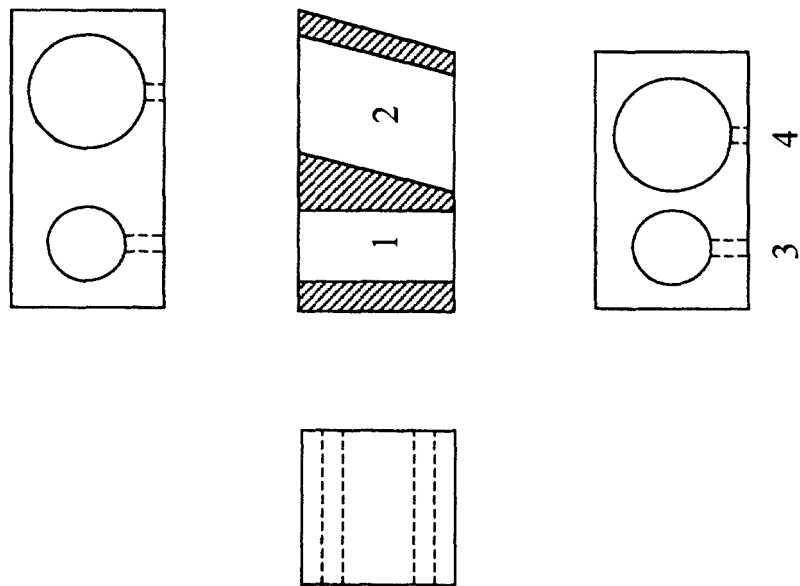


Figura 3

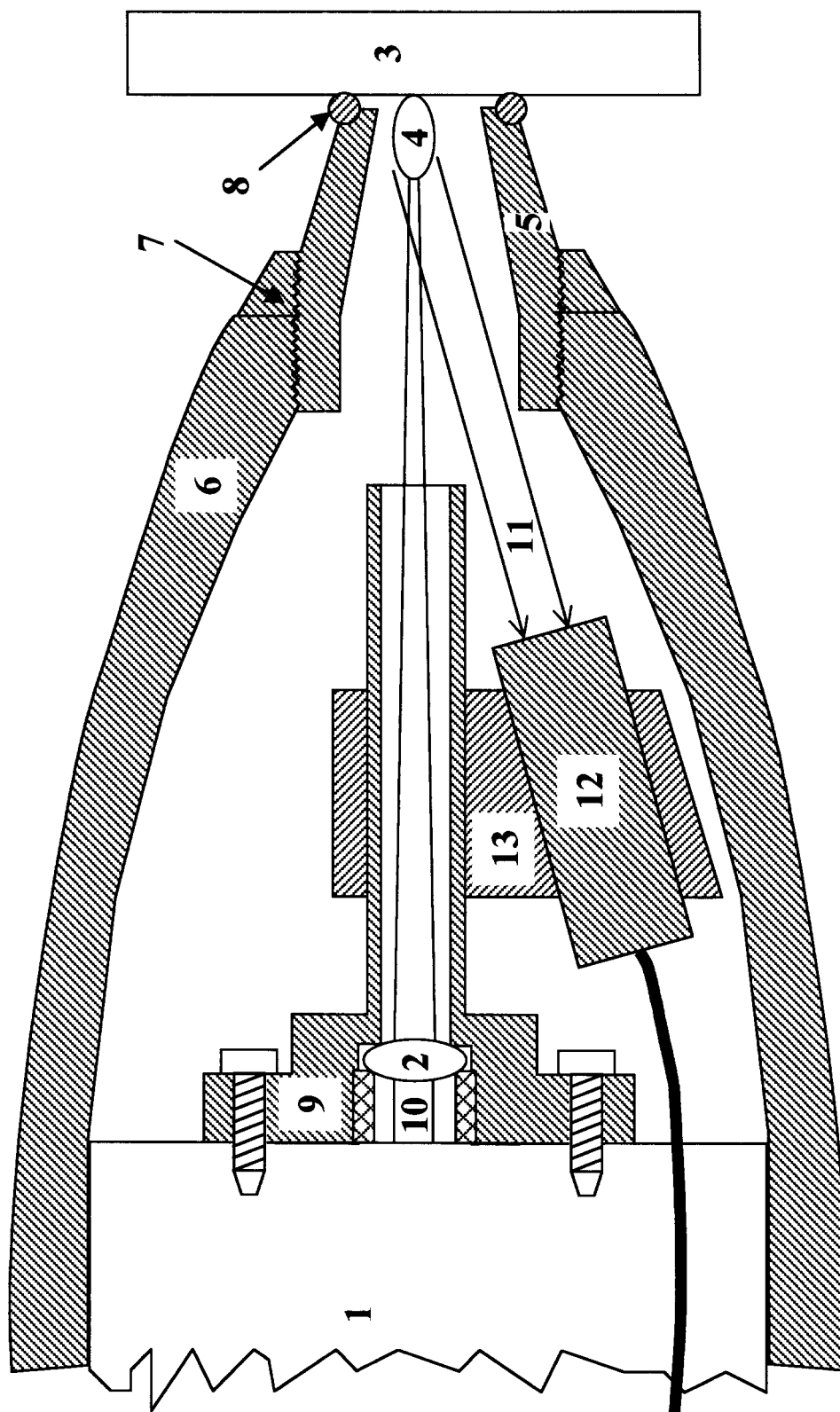


Figura 4

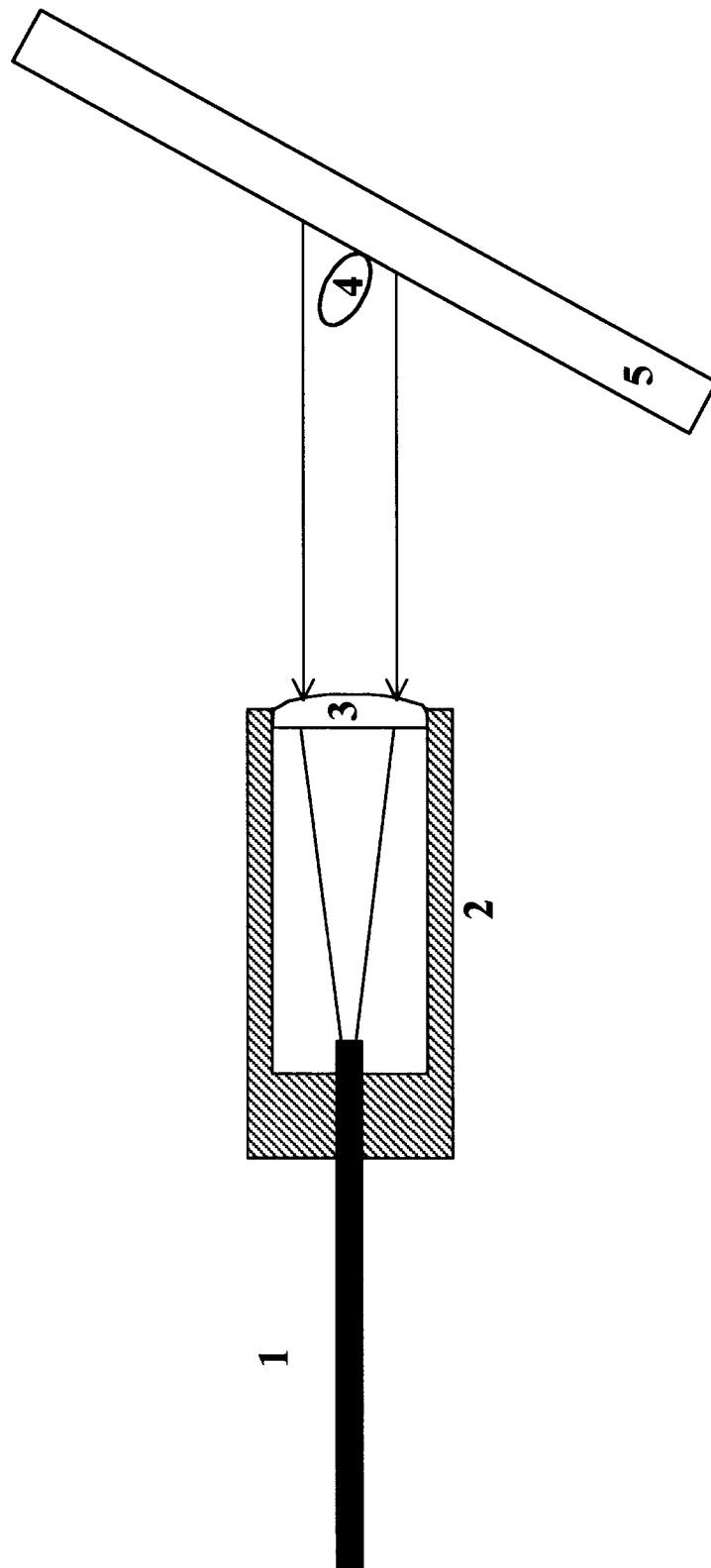


Figura 5

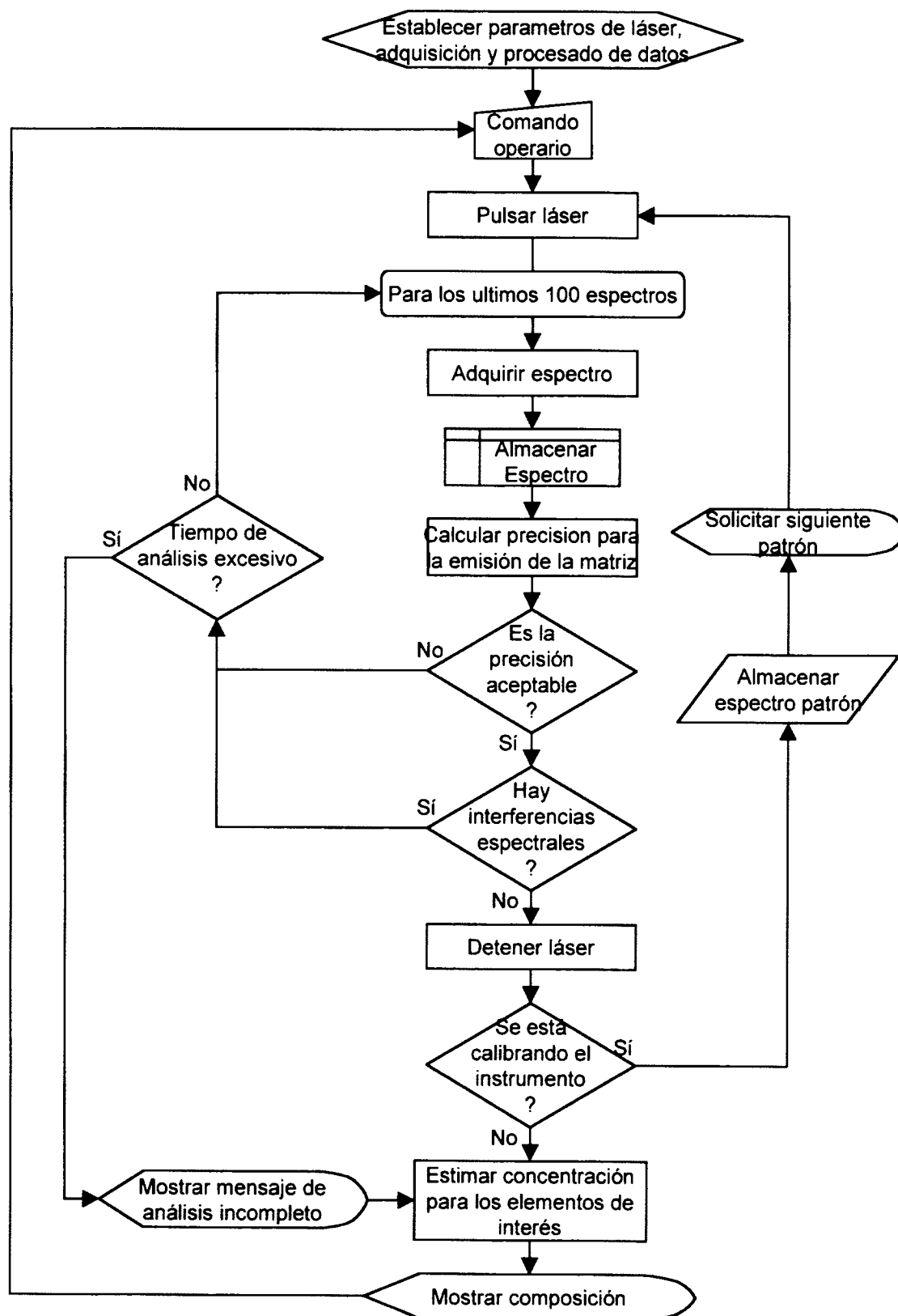


Figura 6



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 234 373

⑫ Nº de solicitud: 200202546

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 06.11.2002

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: G01N 21/63, G01J 3/36

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	US 20030174325 A1 (ZHANG, H. et al.) 18.09.2003, resumen; párrafos [0034]-[0035],[0039]-[0042],[0045]-[0051]; figuras 1,3.	1-4,6
E	US 20030218745 A1 (BENICEWICZ, P. et al.) 27.11.2003, resumen; párrafos [0008]-[0010],[0022]-[0023]; figura 1.	1,2,6
X	US 5608520 A (FLEMING, K. et al.) 04.03.1997, resumen; columna 4, líneas 22-67; columna 5, líneas 42-56; columna 6, línea 55 - columna 7, línea 18; columna 8, líneas 11-16; figuras 2,3a.	1,2,4,6
A	US 6466309 B1 (KOSSAKOVSKI, D. et al.) 15.10.2002, todo el documento.	1-4,6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

26.05.2005

Examinador

O. González Peñalba

Página

1/1