

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 799 933**

51 Int. Cl.:

G01N 21/71 (2006.01)

G01J 3/443 (2006.01)

G01N 1/04 (2006.01)

G01N 21/03 (2006.01)

G01N 1/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2016 PCT/IB2016/051829**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.10.2017 WO17168211**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2016 E 16715107 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3436806**

54 Título: **Sistema y método para realizar la espectroscopia de plasma inducido por láser**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2020

73 Titular/es:

FOSS ANALYTICAL A/S (100.0%)

Foss Allé 1

3400 Hillerød, DK

72 Inventor/es:

JENSEN, ALLAN KJAERGAARD y

NIKOLAJSEN, THOMAS

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 799 933 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistema y método para realizar la espectroscopia de plasma inducido por láser

5 La presente invención se refiere a un sistema y un método para realizar la Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS) y, en particular, a un sistema y un método para realizar el análisis LIBS de muestras granulares.

10 LIBS es una técnica de análisis conocida que se emplea en la medición de las concentraciones de componentes elementales de una muestra. Se utiliza un pulso láser de alta densidad de energía para generar un plasma en la superficie de la muestra. El plasma contiene una mezcla de átomos excitados representativos de la composición elemental de la muestra. A medida que el plasma se enfría, los átomos excitados emiten radiación óptica que es característica del átomo que lo emite. Como la intensidad de la radiación característica está relacionada con el número de átomos en el plasma y, en última instancia, con el número de átomos en la muestra, se puede emplear un análisis espectrofotométrico de la radiación emitida para proporcionar información sobre la concentración de elementos
15 presentes en la muestra.

20 Cuando se analizan muestras granulares, se conoce, por ejemplo, del documento US 2007/0218556, presentar la muestra para su análisis como una única masa consolidada en forma de un gránulo prensado. El gránulo se hace al colocar el material granular, es decir, material compuesto de gránulos, piezas o partículas individuales o parcialmente aglomeradas, por ejemplo, material de suelo o planta molido, triturado o pulverizado; productos alimenticios o sus productos intermedios; o productos farmacéuticos; en un recipiente tubular cilíndrico y al presionar el material granular para consolidarlo en el gránulo. El gránulo en el recipiente tubular cilíndrico se mueve luego hacia la trayectoria del haz de láser para el posterior análisis LIBS de una superficie superior expuesta.

25 También se conoce del documento WO 2005/106458 A2 proporcionar un sistema para el análisis de rayos X de un gránulo de tierra en el que se proporciona un recipiente cilíndrico para un gránulo de tierra comprimido y un medio para extraer una porción del gránulo del recipiente antes de colocar el recipiente en una estación de muestra para analizar la porción extruida. Una presentación alternativa de una muestra para análisis se describe en el documento US 7,692,789 donde se describe un recipiente cilíndrico alargado que tiene una ranura provista en el mismo para exponer una longitud de una muestra de suelo contenida en el recipiente para análisis en una pluralidad de puntos a lo largo de la longitud
30 expuesta.

35 El documento US 2016/0018325 A1 se refiere a la determinación de las propiedades de una muestra utilizando espectroscopia de plasma inducido por láser en combinación con espectroscopía de absorción infrarroja. El sistema relacionado puede comprender una plataforma de muestra adaptada para el movimiento, preferentemente el movimiento rotacional, exponiendo así diferentes porciones para la ablación por el láser.

40 Un analizador LIBS, como se describe, por ejemplo, en el documento US 5,583,634, en el documento US 2007/0218556 o en el documento US2013/0271761, por lo tanto, generalmente comprende una fuente láser capaz de generar un pulso de haz de láser de entre 10 y 500 milijoules (mJ) para el orden de 1-10 nanosegundos (ns) a una tasa de repetición de hasta unas pocas decenas de hertzios; óptica de enfoque para enfocar el haz de láser en un punto de alrededor de 10 micrómetros (μm) de diámetro en la superficie expuesta de la muestra; óptica de recolección para recolectar la radiación óptica emitida por el plasma y una estación de muestra configurada para retener la muestra orientada para presentar la superficie expuesta a una distancia de la óptica de enfoque. La radiación óptica recolectada a través de la óptica de recolección se puede proporcionar a un espectrómetro que genera datos de intensidad dependientes de la longitud de onda a partir de la radiación óptica proporcionada y proporciona los datos para el análisis para determinar la concentración elemental de la muestra.
45

50 La cantidad de energía producida por dicha fuente láser también puede generar cantidades relativamente grandes de radiación de cuerpo negro (o 'continuo'), por medio de un calentamiento general de la muestra. Esta radiación actúa como un fondo del que se debe diferenciar la radiación óptica emitida por el plasma. Se pueden emplear fuentes láser de menor energía para superar este problema. Sin embargo, el uso de una fuente láser de menor energía aumentará la precisión necesaria mediante la cual la óptica de enfoque debe enfocar el haz de láser en la muestra para asegurar una densidad de energía suficiente en su superficie para la generación de plasma. Esto es especialmente un problema cuando se investigan muestras granulares, ya que la superficie de la muestra presentada para la interacción con el haz de láser tiende a presentar variaciones de altura medidas a lo largo del eje óptico de la óptica de enfoque. Incluso las muestras granuladas pueden presentar este problema, ya que se ha encontrado que tales muestras tienden a "relajarse" y causar una expansión desigual de cualquier superficie no confinada, es decir, expuesta. Se ha propuesto una óptica de enfoque ajustable relativamente complicada, por ejemplo, en el documento US 2013/0271761, para
60 mantener el haz de láser enfocado en la superficie como una solución al problema de la irregularidad de la superficie.

Además, con cada formación de plasma, el haz de láser elimina una pequeña porción de la superficie que crea variaciones de altura adicionales. Finalmente, se forma un cráter que hace que el haz de láser se desenfoque en el cráter. Para mitigar esto, el recipiente de muestra a menudo se monta en una plataforma de muestra X-Y móvil y el recipiente de muestra se mueve después de uno o más pulsos de láser para presentar nuevas porciones de la superficie
65

superior expuesta para el análisis LIBS. El movimiento de la plataforma de muestra en la dirección Z también se puede proporcionar para mantener el haz de láser enfocado en la superficie de la muestra.

5 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema de Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS) para el análisis de un gránulo de muestra de material granular consolidado de acuerdo con la reivindicación 1.

10 Por lo tanto, al tener un sistema configurado para realizar el análisis LIBS en una superficie externa del gránulo de muestra que anteriormente estaba restringido por la superficie interna del recipiente tubular, se mitigan los efectos de relajación. Esto proporciona una ventaja de que el enfoque del haz de láser pulsado en la superficie expuesta se puede mantener con mayor precisión sin la necesidad de ajustes complicados de ninguna óptica de enfoque o de la plataforma de muestra.

15 La estación de muestra comprende además un accionamiento giratorio que se puede conectar mecánicamente al recipiente tubular para impartir un movimiento giratorio al mismo para presentar una pluralidad de porciones de la superficie externa como la superficie expuesta. Esto facilita la recopilación de múltiples instancias de datos espectrales de LIBS al tiempo que mitiga los efectos de los cráteres.

20 El movimiento del gránulo de muestra fuera del recipiente tubular y la transmisión del movimiento de rotación al recipiente se coordina para proporcionar porciones en espiral de la superficie externa del gránulo de muestra como la superficie expuesta. De este modo, se facilita aún más la recolección de múltiples instancias de datos espectrales LIBS de diferentes porciones de la misma muestra.

25 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para realizar el análisis LIBS de un gránulo de muestra de un material granular consolidado de acuerdo con la reivindicación 3.

30 Por lo tanto, al medir en una superficie externa del gránulo de muestra que antes estaba limitado por la superficie interna del recipiente tubular, se mitigan los efectos de relajación. Esto proporciona una ventaja de que el enfoque del haz de láser pulsado en la superficie expuesta se puede mantener con mayor precisión sin la necesidad de ajustes complicados de ninguna óptica de enfoque o de la plataforma de muestra.

Estas y otras ventajas y características se comprenderán mejor a partir de la consideración de la siguiente descripción de una o más modalidades ilustrativas del método y el sistema de acuerdo con la presente invención hechas con referencia a los dibujos de las figuras adjuntas, de las cuales:

35 Figura 1 Muestra esquemáticamente una modalidad de un sistema LIBS de acuerdo con la presente invención; y
Figura 2 Muestra esquemáticamente una modalidad de un actuador para su uso en un sistema LIBS de acuerdo con la presente invención.

40 Teniendo en cuenta la Figura 1, se ilustra una modalidad de un sistema de Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS) 2 (no a escala) que comprende básicamente una fuente láser 4 para emitir un haz de láser pulsado 6 hacia la óptica de enfoque 8 (aquí simplemente representada por la lente) configurado para enfocar el haz de láser 6 sobre una porción expuesta de una superficie externa 10 de un gránulo de muestra 12 de un material granular consolidado, hecho, por ejemplo, al presionar el material granular en una masa consolidada. En otras modalidades, se puede emplear una fibra óptica para acoplar el haz de láser 6 sobre la porción expuesta de la superficie externa 10 y se puede incorporar óptica de enfoque con la fibra óptica. Se proporciona un espectrómetro óptico 14 y está configurado para realizar un análisis espectral de la radiación óptica emitida por un plasma producido por el haz de láser pulsado enfocado 6 en la porción expuesta de la superficie externa 10 del gránulo de muestra 12 y para generar de manera convencional los datos espectrales LIBS a partir de esto. Se proporciona una fibra óptica 16, en la presente modalidad y solo a modo de ejemplo, para acoplar la radiación óptica emitida por el plasma al espectrómetro óptico 14.

50 El sistema LIBS 2 comprende además una estación de muestra 18 configurada para retener un recipiente de muestra tubular 20 que contiene el gránulo de muestra 12 de material granular consolidado y para presentar su superficie periférica exterior 10 a una distancia de la óptica de enfoque 8, a cuya distancia el haz de láser 6 está enfocado en la superficie exterior 10 presentada de este modo. La estación de muestra 18 aquí comprende un alojamiento cilíndrico de extremo abierto 22 con una superficie cilíndrica interior 24. Se proporciona un conjunto de rodillos, aquí tres, 26, 28, 30 para retener el recipiente de muestra 20 dentro del alojamiento cilíndrico 22. La estación de muestra 18 también incluye un accionamiento giratorio configurado para impartir movimiento de rotación al recipiente 20 (por lo tanto, a la superficie exterior expuesta 10 del gránulo de muestra 12). Este movimiento giratorio tiene la ventaja de que múltiples porciones nuevas de la superficie externa 10 pueden presentarse de manera relativamente simple para el análisis LIBS. En la presente modalidad, al menos uno de los rodillos, aquí el rodillo 30, es accionado para rotar, por ejemplo, usando un motor giratorio acoplado mecánicamente a un eje en el que está montado el rodillo 30, y forma el accionamiento giratorio. Al menos uno de los rodillos, aquí el rodillo 28, se puede hacer que se acople y se desacople del recipiente 20 para facilitar su inserción en y extracción de la estación de muestra 18. En la presente modalidad, el rodillo 28 está montado en un extremo de un conjunto de balancín 29 y está desviado del recipiente usando un desviador de resorte 31.

65

Como se ilustra en la Figura 2, un actuador 32 está configurado para efectuar el movimiento relativo del recipiente de muestra 20 y el gránulo de muestra 12 para deslizar el gránulo de muestra 12 a lo largo de un eje de movimiento 'M' y presentar gradualmente diferentes porciones (P, P') de la superficie exterior 10 para la exposición al haz de láser pulsado enfocado 6. En la presente modalidad, el actuador 32 comprende, por ejemplo, un pistón 34 que tiene una porción inferior dentada 36 que se acopla con los dientes de una rueda dentada giratoria 38 de manera que cuando la rueda dentada 38 gira el pistón 34 se mueve linealmente a lo largo del eje de movimiento M para contactar un extremo 40 del gránulo de muestra 12. El movimiento lineal se transfiere así al gránulo de muestra 12. De esta manera, el gránulo 12 se desliza fuera del recipiente de muestra 20 que se mantiene estacionario mientras el pistón 34 se mueve a través del recipiente de muestra 20.

Inicialmente, la superficie externa 10 está en contacto y está limitada por una superficie interna 42 del recipiente de muestra 20 y se evita la expansión o relajación de la superficie externa 10. Además, el polvo u otra contaminación no puede acumularse en la superficie exterior 10. Esto permite ventajosamente que las muestras se almacenen, por ejemplo, durante el transporte desde sitios de recolección remotos, sin que la superficie de la muestra quede expuesta al haz de láser durante el análisis LIBS que se relaja para causar variaciones de altura o contaminarse.

De manera útil, el recipiente de muestra 20 es un recipiente tubular cilíndrico que está abierto en ambos extremos 20a, 20b. Esto facilita el acoplamiento del movimiento del pistón 34 al gránulo de muestra 12 ya que el pistón 34 puede contactar directamente al gránulo 12. Además, con esta construcción, la posición de la superficie externa 12 del gránulo 12 se mantiene con respecto al punto focal del haz de láser a medida que el recipiente 20 gira. En algunas modalidades, el recipiente de muestra 20 puede tener diferentes formas de sección transversal o un extremo puede estar formado por una pared extrema deslizable configurada para deslizarse a lo largo de la superficie interna 42 del recipiente de muestra 20 sin caer fuera del alcance de la invención como se reivindica.

En uso, el actuador 32 opera para presentar una porción P de la superficie externa 10 del gránulo de muestra 12 en el punto focal de la óptica de enfoque 8. El láser 4 produce un haz de láser pulsado 6, típicamente con una energía de menos de 1 mJ y preferentemente entre 0,1 mJ y 0,5 mJ a una velocidad de repetición más de 100 Hz, que se enfoca en la porción P de la superficie externa 10 para causar la ruptura de esa porción P de la superficie externa 10 y generar así un plasma que contiene radiación óptica. La radiación óptica es recolectada por la fibra óptica 16 y acoplada en el espectrómetro 14 para el análisis espectral. El accionador 32 y el accionamiento giratorio del rodillo motorizado 30 se operan en conjunto para presentar para el análisis LIBS una nueva porción de la superficie exterior 10 al haz de láser enfocado 6 después de uno o más pulsos de haz de láser. Por lo tanto, una trayectoria en espiral (ilustrada por los puntos P') es trazada por el haz de láser 6 sobre la superficie externa 10 del gránulo de muestra 12 durante el análisis y la recolección de múltiples instancias de datos espectrales LIBS de la misma muestra.

A modo de ejemplo, el sistema LIBS está configurado para funcionar para proporcionar al gránulo de muestra 12 con tres zonas 'virtuales'. Una primera zona 44 comprende una porción de la superficie externa 10 presentada primero externamente del recipiente de muestra 20. No se realiza ningún análisis desde esta primera zona 44 y se proporciona para limitar los efectos sobre las mediciones LIBS de arrastre entre muestras debido al residuo en la prensa de muestra utilizada para formar los gránulos de muestra 12. Una segunda zona 46 sigue a esta primera zona 44 y representa la porción de la superficie externa 10 a partir de la cual se realiza el análisis y que está expuesta al haz de láser pulsado 6 para el análisis LIBS. Una tercera zona 48 sigue a la segunda zona 46 y representa una porción de retención del gránulo de muestra 12 que permanece interna del recipiente de muestra 20 durante todo el análisis.

Se puede formar un gránulo de muestra 12 a partir de un material de muestra granular a través de la granulación de la muestra de una manera conocida en la técnica del análisis LIBS. Típicamente, el recipiente de muestra 20 está ubicado en la prensa de gránulos con sus extremos abiertos a lo largo de un eje vertical. Se coloca una matriz coaxialmente con y encima del recipiente 20. La muestra se coloca en el troquel y un ariete, típicamente un ariete neumático, aplica varias toneladas para consolidar el material de muestra y se forma un gránulo de muestra 12 de material granular consolidado en el recipiente de muestra 20.

En algunas aplicaciones, el sistema puede, como se conoce en la técnica, incluir una fuente de gas inerte, tal como argón, para suministrar a la región en la que se realizará la ablación con láser. Esto es para proporcionar una atmósfera inerte en la que se formará el plasma. En algunas aplicaciones, el sistema puede, como se conoce en la técnica, incluir una fuente de gas, tal como aire comprimido, para limpiar la óptica del sistema con el fin de eliminar los residuos que puedan acumularse allí.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS) (2) que comprende una fuente láser (4) configurada para emitir un haz de láser pulsado (6);
5 un recipiente tubular cilíndrico (20) para retener un gránulo de muestra de un material granular consolidado, el recipiente (20) configurado con extremos abiertos opuestos (20a, 20b);
una estación de muestra (18) configurada para retener el recipiente tubular (20) orientado para presentar una superficie expuesta (46) del gránulo de muestra retenido (12) hacia el haz de láser pulsado (6);
10 la estación de muestra (18) comprende un actuador (32) que tiene un pistón (34) configurado para pasar a través de uno (20a) de los extremos abiertos opuestos (20a, 20b) y se puede mover a lo largo de un eje de movimiento (M) entre los extremos abiertos (20a, 20b) para acoplar el movimiento lineal a lo largo del eje de movimiento (M) al gránulo de muestra (12) retenido en el recipiente (20) y, por lo tanto, presentar una porción (P) de una superficie exterior (10) del gránulo de muestra (12) previamente restringido a través del contacto con una superficie interna (42) del recipiente tubular (20) como la superficie expuesta (46); y
15 una óptica de enfoque (8) configurada para enfocar el haz de láser (6) sobre la superficie expuesta (46);
caracterizado porque la estación de muestra (18) comprende además un accionamiento giratorio (30) conectado mecánicamente al recipiente tubular cilíndrico (20) para impartir un movimiento giratorio al mismo, el accionamiento giratorio (30) y el actuador (32) están configurados para actuar en conjunto para presentar una pluralidad de porciones espirales (P') de la superficie externa (10) como la superficie expuesta (46).
20
2. El sistema LIBS (2) como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde el láser (4) está adaptado para emitir pulsos de haz de láser (6), cada pulso con una energía de menos de 1 mJ, preferentemente entre 0,1 mJ y 0,5 mJ, a una velocidad de repetición de más de 100 Hz.
- 25 3. Un método para realizar el análisis LIBS de un gránulo de muestra (12) de un material granular consolidado que comprende:
localizar el gránulo de muestra (12) a una distancia de la óptica de enfoque (8) de un sistema LIBS (2) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores al ubicar el recipiente tubular cilíndrico (20) que contiene el gránulo de muestra (12) con la superficie exterior (10) del gránulo de muestra (12) en contacto con la superficie interna (42) del recipiente tubular cilíndrico (20);
30 mover el gránulo de muestra (12) fuera del recipiente tubular cilíndrico (20) linealmente a lo largo del eje de movimiento (M) para proporcionar una porción de la superficie externa (10) previamente restringida por la superficie interna (42) del recipiente tubular cilíndrico (20) como una superficie expuesta (46);
dirigir pulsos de haz de láser (6) desde la fuente láser (4) sobre la superficie expuesta (46) del gránulo de muestra (12);
35 **caracterizado porque** el método comprende además impartir un movimiento de rotación al recipiente tubular cilíndrico en conjunto con mover el gránulo de muestra (12) linealmente fuera del recipiente tubular cilíndrico (20) para proporcionar porciones espirales (P') de la superficie exterior (10) del gránulo de muestra (12) como la superficie expuesta (46).
40
4. El método de realizar el análisis LIBS como se reivindicó en la reivindicación 3, en donde mover el gránulo de muestra (12) fuera del recipiente tubular (20) comprende mover porciones secuenciales de la superficie externa (10) como la superficie expuesta (46) para diferentes pulsos de haz de láser (6).
45
50
55
60
65

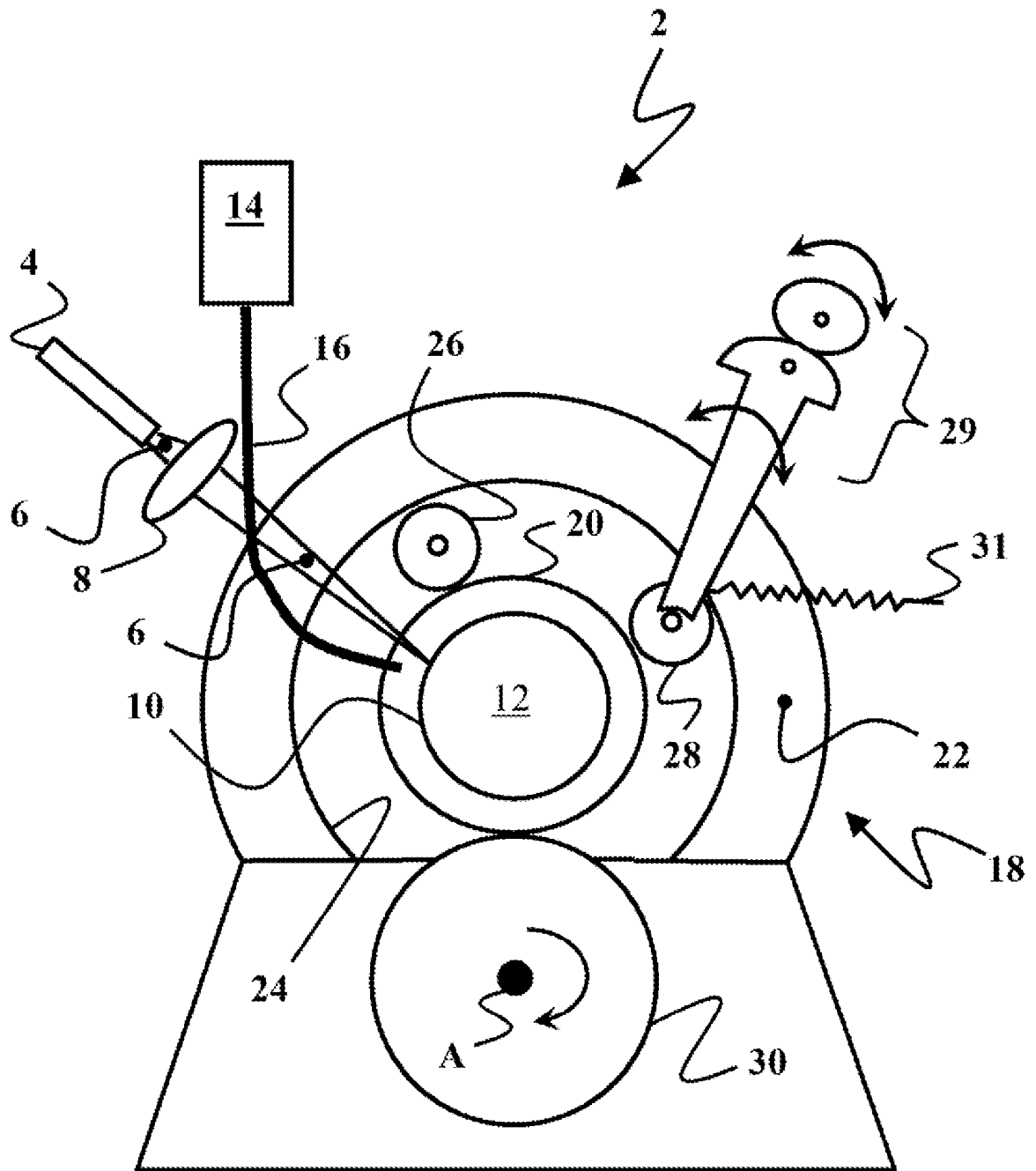


Figura 1

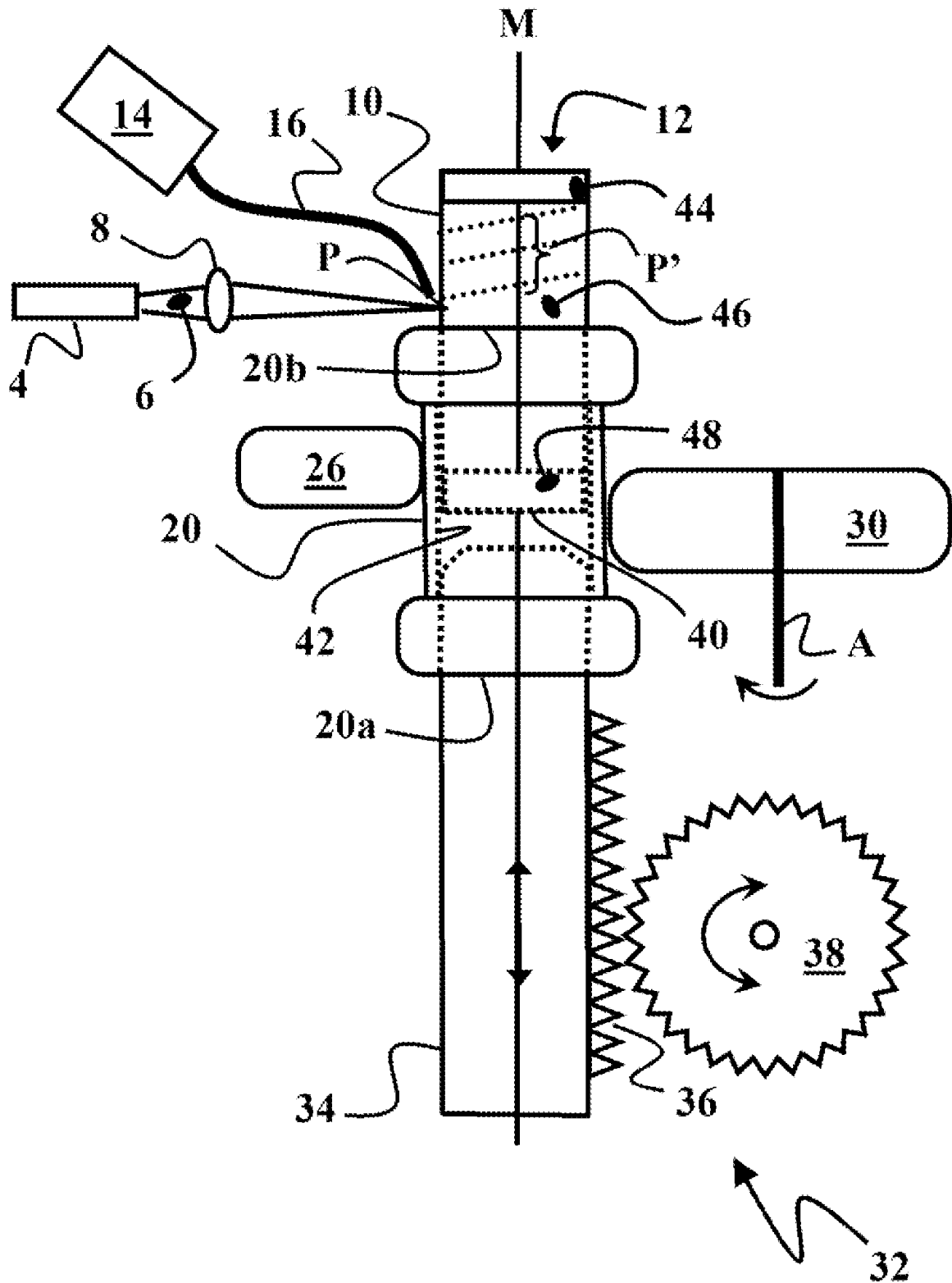


Figura 2