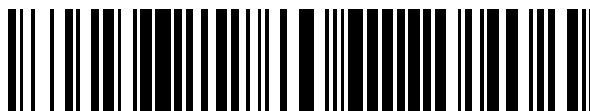


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 627**

51 Int. Cl.:

**G01N 21/71** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2009 PCT/EP2009/055708**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2009 WO09138399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2009 E 09745731 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 2277031**

54 Título: **Cabeza de medición de tipo LIBS optimizada para el análisis de compuestos líquidos y/o a alta temperatura**

30 Prioridad:

**14.05.2008 BE 200800271**

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

**02.12.2019**

73 Titular/es:

**CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES  
ASBL - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE  
METALLURGIE VZW (100.0%)  
Rue Ravenstein 4  
1000 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**MONFORT, GUY**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 733 627 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

Cabeza de medición de tipo *LIBS* optimizada para el análisis de compuestos líquidos y/o a alta temperatura

Objeto de la invención

5 La presente invención se refiere a una cabeza de medición *LIBS* optimizada para el análisis de compuestos líquidos y/o a alta temperatura.

Antecedente tecnológico y estado de la técnica

En la industria metalúrgica o del vidrio, particularmente, el análisis químico de baños líquidos es necesario por diversas razones.

10 La principal es determinar la composición con el fin de asegurar una calidad y unas propiedades específicas en el producto final. Es el caso para el aluminio, los aceros inoxidables, el vidrio, etc. Es también el caso para compuestos que deben servir de revestimiento sobre un substrato dado para mejorar con ello las propiedades, como por ejemplo los baños de zinc y sus compuestos para la galvanización o el aluminio para las chapas aluminadas.

15 Otra razón es poder deducir de este análisis las derivas del procedimiento de fabricación y actuar sobre éste para garantizar el buen funcionamiento y un funcionamiento estable. Es el caso particularmente en el alto horno, donde la medición del contenido en silicio en la fundición permite tener una idea de la temperatura del crisol y de su evolución. Actuando lo suficientemente rápido sobre las condiciones operativas, se pueden evitar derivas muy difíciles de compensar visto los tiempos de reacción bastante largos de dicha herramienta de fabricación.

20 En el momento actual, la forma de proceder para realizar estos análisis consiste lo más a menudo en extraer manualmente, con la ayuda de un recipiente adaptado, una muestra del baño líquido. Este es enfriado y luego enviado a un laboratorio de análisis donde las mediciones son generalmente realizadas con la ayuda de un espectrómetro o de un aparato de fluorescencia de rayos X. Este método requiere la presencia de un operador cerca del baño líquido a alta temperatura, lo cual presenta riesgos nada despreciables. Además es discontinuo y el número de muestras extraídas es limitado por una cuestión de coste. Por último, los tiempos de transferencia y de preparación de las muestras hace que los resultados no sean obtenidos instantáneamente. Esto puede por  
25 consiguiente tener consecuencias negativas, sobre todo cuando las mediciones son realizadas con un fin de regulación del procedimiento.

Más recientemente, intentos de mediciones por el método espectroscópico *LIBS* (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) han sido desarrolladas. Este método utiliza un láser impulsado (impulsos de 10 ns típicamente) de fuerte energía (típicamente de 100 a 1000 mJ) cuyo haz se focaliza en el blanco constituido por el producto líquido  
30 donde genera localmente un plasma cuya luz emitida es analizada por un espectrómetro (espectroscopía de emisión atómica). Se puede así determinar la concentración de una serie de elementos gracias a la intensidad emitida a longitudes de onda específicas.

Este método ha sido aplicado con éxito en la fase industrial para la caracterización de baños de vidrio. En este caso,  
35 el sistema *LIBS* es colocado a distancia suficiente para evitar los efectos del calor y la luz es captada con la ayuda de un telescopio. Para baños de metales líquidos, este procedimiento resulta difícilmente aplicable pues la presencia de óxidos o de impurezas en la superficie altera la medición.

Se han desarrollado entonces sistemas en los cuales el extremo de un tubo se sumerge bajo la superficie del líquido (ver por ejemplo JP-A-60 042644, M. SABSABI et al., *Determination of aluminium and iron content in molten zinc using laser-induced breakdown spectroscopy, 3rd International Conference LIBS\_2004, Sep. 28-Oct. 1, 2004, Torremolinos, Spain*). El haz láser y la luz del plasma pasan por este tubo. Diversos procedimientos aseguran que el  
40 lugar donde se forma el plasma permanece a un nivel constante para garantizar una focalización óptima del láser. Tales sistemas han sido aplicados industrialmente para el zinc y el aluminio.

Para metales con punto de fusión más elevado, estos dispositivos no son generalmente aplicables pues la radiación a la cual son sometidos el láser y el espectrómetro es demasiado intensa para asegurar un funcionamiento fiable.

45 Una solución retenida es la de desplazar los elementos sensibles lejos del líquido y transferir el haz láser hasta el baño. Ensayos en hornos piloto han sido realizados pero, salvo algún caso particular, no son aplicables en la práctica industrial pues utilizan un transporte de haz de espejos cuyo ajuste es muy delicado, sobre todo si se debe realizar a varios metros con el fin de proteger los elementos sensibles (Ramaseder N., Gruber J., Heitz J., Baeuerle D., Meyer W., Hochoertler J.: "Le suivi en continu de la composition chimique du métal à l'intérieur des réacteurs métallurgiques avec VAI-CON® Chem", *Revue de Métallurgie*, 202, Vol. 99 n° 6, páginas 509-516).

50 El haz láser puede igualmente ser transportado por una fibra óptica. Así, Awadhesh K. Rai et al., "High temperature fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy sensor for analysis of molten alloy constituents", *Rev. Sci.*

5 Instrum., 2002, Vol. 73 N° 10, páginas 3589-3599, describen una instalación provista de una cabeza de medición de tipo LIBS donde el haz láser es transportado cerca de un baño de aluminio fundido (punto de fusión: 660°C) por una fibra óptica de sílice de una longitud de 6 metros. La radiación láser procedente de la fibra es seguidamente colimada y focalizada en el baño de aluminio. Las lentes de colimación y de focalización están soportadas por un soporte de acero inoxidable que las protege del baño en fusión, pudiendo el soporte de acero inoxidable trabajar a temperaturas del orden de los 800°C.

10 El dispositivo descrito tiene por desventaja no permitir el análisis de materiales con punto de fusión muy elevado tales como el acero (T° de fusión de 1560°); de igual modo la utilización de fibras de sílice no permite trabajar con densidades de energía muy elevadas. La densidad de energía máxima tolerada sería en este caso de 2,5J/cm<sup>2</sup> (20mJ para un diámetro de fibra de 1mm).

#### Objetivos de la invención

La presente invención trata de proporcionar una solución que permita salvar los inconvenientes del estado de la técnica.

15 En particular, la invención tiene por objeto proporcionar una cabeza de medición de tipo LIBS particularmente adaptada para el análisis de baños llevados a temperatura muy elevada.

La invención tiene también por objeto proporcionar una cabeza de medición LIBS desplazada para evitar las radiaciones de los indicados baños, sin utilizar sistemas complejos de transferencia de haz láser con espejos.

La invención tiene igualmente por objeto proporcionar una instalación que permita la transferencia de una gran densidad de energía láser.

#### 20 Principales elementos característicos de la invención

La presente invención se refiere a una instalación para el análisis químico de un baño llevado a alta temperatura provista de una cabeza de análisis por espectroscopía láser-plasma de tipo LIBS, para *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, que comprende un láser impulsado de gran energía, de preferencia superior a 100 mJ, apto para emitir a distancia un haz de luz focalizado en una zona del baño de composición química a determinar, para crear un plasma localmente y que comprende un espectrómetro para el análisis espectral de la luz emitida por el indicado plasma, comprendiendo la indicada instalación medios para desplazar y proteger de la radiación emitida por el baño tanto el láser como el espectrómetro de la cabeza LIBS, caracterizada por que el láser es desplazado lateralmente gracias a un tubo que lo prolonga y terminado por una lente focalizadora del haz láser, y gracias a una primera fibra óptica de zafiro y de diámetro inferior a 500 micrones de la cual un primer extremo se encuentra a nivel de la lente focalizadora y un segundo extremo se encuentra en el foco de un primer espejo parabólico apto para colimar el haz láser y para reenviar el haz colimado sobre una lente plano-convexa ella misma apta para focalizar el haz láser a la superficie del baño, presentando la indicada lente plano-convexa una distancia focal tal que el haz sea focalizado a la superficie del baño, cuando este se encuentra distante a aproximadamente 1 metro, comprendiendo la indicada instalación además, en el eje del baño, un segundo espejo esférico o parabólico de gran diámetro y revestido con un revestimiento óptico que refleja en un intervalo de longitud de onda adecuado para la medición espectrométrica asociada con el sistema LIBS, recogiendo el indicado segundo espejo esférico o parabólico la luz emitida por el mencionado plasma y reenviándola a un tercer espejo, de preferencia plano, que el mismo la focaliza sobre el primer extremo de una segunda fibra óptica, cuyo segundo extremo está conectado con el espectrómetro, siendo la mencionada segunda fibra óptica mantenida en un tubo que pasa a través del centro del segundo espejo esférico o parabólico y comprendiendo la instalación medios para desplazar el indicado tubo longitudinalmente.

Los modos de realización preferidos de la invención retoman además en combinación una o varias de las características dadas a continuación:

- la primera fibra óptica es capaz de transmitir una densidad de energía de al menos 50 J/cm<sup>2</sup> y de preferencia de al menos 200 J/cm<sup>2</sup>;
- la longitud de la primera fibra óptica está comprendida entre 1 y 2 metros;
- el indicado intervalo de longitud de onda se sitúa en el dominio de la radiación ultravioleta;
- la mencionada segunda fibra óptica es de sílice fundida y tratada para la radiación ultravioleta;
- la mencionada instalación comprende medios para regular el desplazamiento del tubo en función de la luz que penetra efectivamente en la segunda fibra;
- la mencionada instalación comprende una célula fotosensible que rodea o se encuentra cerca de la segunda fibra para evaluar la cantidad de luz que no penetra en la fibra;
- la cabeza de análisis está situada en el extremo de un tubo que se sumerge en el baño y es recorrido por un flujo de gas inerte;
- la mencionada instalación comprende además medios de enfriamiento, de preferencia por agua;
- la misma comprende medios para enfriar el primer espejo parabólico y la lente plano-convexa;

- la misma comprende además un filtro de vidrio situado en la parte delantera de la instalación, siendo el indicado filtro transparente a la radiación ultravioleta y opaco respecto a la radiación infrarroja.

#### Breve descripción de las figuras

5 La figura 1 representa un esquema del dispositivo según una forma de ejecución preferida propuesta según la presente invención.

#### Descripción de una forma de realización preferida de la invención

10 El dispositivo 1 propuesto según la invención se basa en varios elementos cuya combinación permite obtener un análisis químico lo suficientemente sensible de los elementos que componen un baño líquido a alta temperatura. Estos elementos, cuya utilización es conocida por el experto en la materia, están dispuestos de forma original con el fin de permitir la medición en las condiciones anteriormente citadas.

15 Un láser impulsado 2 de gran energía (>100 mJ, de preferencia >200 mJ) es acoplado, con la ayuda de un tubo 3 de longitud suficiente para alejarlo de forma segura del baño líquido, a una lente 4 que focaliza el haz en un primer extremo 5A de una fibra óptica de zafiro 5 con un diámetro inferior a los 500  $\mu\text{m}$ . Este tipo de fibra es indispensable para transferir dicha potencia (pudiendo la densidad de energía llegar hasta los 1200  $\text{J}/\text{cm}^2$ ), sin exigir ajuste preciso permitiendo una focalización ulterior a gran distancia focal sobre un diámetro lo suficientemente pequeño para crear un plasma. Las fibras de zafiro tienen como propiedad absorber del orden del 20% la radiación láser por metro. La utilización de un tubo 3 permite colocar el láser 2 a distancia limitando la longitud de la fibra (por ejemplo a aproximadamente dos metros) y por ello mismo la radiación absorbida.

20 El otro extremo 5B de la fibra óptica está situado en el centro 6 de un espejo parabólico fuera de eje 7. El haz así colimado es seguidamente focalizado con la ayuda de una lente plano-convexa 8 a una distancia de aproximadamente 1 metro de la superficie del baño 20. Este dispositivo permite mantener la óptica a una distancia suficiente para protegerla de las proyecciones de líquido, de polvo y del humo. En la parte posterior del espejo parabólico 7 y en el mismo eje, se coloca otro espejo parabólico 9 de gran diámetro y revestido con un revestimiento óptico que refleja la gama de longitudes de onda deseada para la medición espectrométrica, generalmente en el ámbito UV. Este espejo recoge la luz generada por el plasma y la reenvía a un espejo plano 10 que focaliza la luz sobre el extremo 11A de una fibra óptica 12 de sílice fundida tratada para la radiación UV y conectada en su extremo 11B con un espectrómetro 13. Esta fibra 12 se mantiene en un tubo 14 que pasa a través del centro 15 del gran espejo 9 y accionado por un sistema que permite desplazarlo longitudinalmente.

30 Gracias a la utilización de un láser potente y de una distancia focal del orden de 1 metro, es posible obtener un plasma suficiente para variaciones de altura del líquido de +/- 50 mm. En la configuración particular presentada en la figura 1, la focalización de la luz en la fibra de vidrio 12 se optimiza por desplazamiento de ésta a una distancia de +/- 5 mm. El desplazamiento está regulado en función de la luz que penetra efectivamente en la fibra 12. Esta puede ser evaluada por una medición de la intensidad del orden cero del espectrómetro o por medición de la luz que no penetra en la fibra con la ayuda de una célula fotosensible que rodea ésta por ejemplo (no representada).

35 Ventajosamente, el conjunto que constituye la cabeza de medición 1 está situado en el extremo de un tubo que se sumerge en un baño líquido y que es recorrido por un flujo de gas inerte que impide las subidas de humos y de polvos (no representado). El conjunto que constituye la cabeza de medición 1 es de preferencia enfriado por un medio adecuado para mantener la temperatura a un nivel razonable. Idealmente, este enfriamiento se realizará mediante agua y/o por la colocación de un filtro de radiación infrarroja situado en la parte delantera del tubo.

#### 40 Ventajas del método

45 El dispositivo propuesto permite eludir las variaciones de nivel del líquido a medir. La gran distancia de focalización permite también proteger las ópticas mientras que la gran potencia del láser, emparejada con la utilización de una fibra de zafiro de pequeño diámetro asegura una focalización eficaz permitiendo el mantenimiento a distancia de los órganos sensibles (láser, espectrómetro,...). La utilización de fibras ópticas permite una utilización industrial que evita los ajustes demasiado precisos exigidos por los transportes de luz con espejos.

El conjunto de fibra de zafiro de pequeño diámetro, espejo parabólico y lente de focalización seleccionados para permitir una focalización eficaz a una distancia de aproximadamente 1 metro constituye una combinación original que no ha sido aún aplicada para mediciones LIBS.

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Instalación para el análisis químico de un baño (20) llevado a alta temperatura provista de una cabeza de análisis por espectroscopía láser-plasma de tipo LIBS, para *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (1), que comprende un láser impulsado de gran energía (2), de preferencia superior a 100 mJ, apto para emitir a distancia un haz de luz focalizado en una zona del baño (20) de composición química a determinar, para crear un plasma localmente y que comprende un espectrómetro (13) para el análisis espectral de la luz emitida por el indicado plasma, comprendiendo la indicada instalación medios para desplazar y proteger de la radiación emitida por el baño (20) tanto el láser (2) como el espectrómetro (13) de la cabeza LIBS, caracterizada por que el láser (2) es desplazado lateralmente gracias a un tubo (3) que lo prolonga y terminado por una lente focalizadora del haz láser (4), y gracias a una primera fibra óptica (5) de zafiro y de diámetro inferior a 500 micrones, comprendiendo la mencionada fibra óptica un primer extremo (5A) que se encuentra a nivel de la lente focalizadora (4) y un segundo extremo (5B) que se encuentra en el foco (6) de un primer espejo parabólico (7) apto para colimar el haz láser y para reenviar el haz colimado sobre una lente plano-convexa (8) ella misma apta para focalizar el haz láser a la superficie del baño (20), presentando la indicada lente plano-convexa (8) una distancia focal tal que el haz sea focalizado a la superficie del baño, cuando este se encuentra distante a aproximadamente 1 metro, comprendiendo la indicada instalación además, en el eje del baño, un segundo espejo esférico o parabólico (9) de gran diámetro y revestido de un revestimiento óptico que refleja en un intervalo de longitud de onda adecuado para la medición espectrométrica asociada con el sistema LIBS, recogiendo el indicado segundo espejo esférico o parabólico (9) la luz emitida por el mencionado plasma y reenviándola a un tercer espejo (10), de preferencia plano, que el mismo la focaliza sobre el primer extremo (11A) de una segunda fibra óptica (12), cuyo segundo extremo (11B) está conectado con el espectrómetro (13), siendo la mencionada segunda fibra óptica (12) mantenida en un tubo (14) que pasa a través del centro del segundo espejo esférico o parabólico (9) y comprendiendo la instalación medios para desplazar el indicado tubo (14) longitudinalmente.
- 10
- 15
- 20
- 25 **2.** Instalación según la reivindicación 1, caracterizada por que la primera fibra óptica (5) es capaz de transmitir una densidad de energía de al menos 50 J/cm<sup>2</sup> y de preferencia de al menos 200 J/cm<sup>2</sup>.
- 3.** Instalación según la reivindicación 1, caracterizado por que la longitud de la primera fibra óptica (5) está comprendida entre 1 y 2 metros.
- 4.** Instalación según la reivindicación 1, caracterizada por que el indicado intervalo de longitud de onda se sitúa en el ámbito de la radiación ultravioleta.
- 30 **5.** Instalación según la reivindicación 1, caracterizada por que la indicada segunda fibra óptica (12) es de sílice fundida y tratada para la radiación ultravioleta.
- 6.** Instalación según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende medios para regular el desplazamiento del tubo en función de la luz que penetra efectivamente en la segunda fibra (12).
- 35 **7.** Instalación según la reivindicación 6, caracterizada por que comprende una célula fotosensible que rodea o se encuentra cerca de la segunda fibra (12) para evaluar la cantidad de luz que no penetra en la fibra (12).
- 8.** Instalación según la reivindicación 1, caracterizada por que la cabeza de análisis (1) está situada en el extremo de un tubo que se sumerge en el baño (20) y recorrido por un flujo de gas inerte.
- 9.** Instalación según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende además medios de enfriamiento, de preferencia por agua.
- 40 **10.** Instalación según la reivindicación 9, caracterizada por que comprende medios para enfriar el primer espejo parabólico (7) y la lente plano-convexa (8).
- 11.** Instalación según la reivindicación 9 o 10, caracterizada por que comprende además un filtro de vidrio situado en la parte delante de la instalación, siendo el indicado filtro transparente a la radiación ultravioleta y opaco respecto a la radiación infrarroja.

45

