



Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Caracterización de suelos de la Antártida mediante espectroscopía de plasmas inducidos por láser



Andrés Cruz Conesa

Director:

Jesús Anzano Lacarte

Facultad de ciencias

Junio, 2018

Agradecimientos

A Jesús Anzano por darme la oportunidad de realizar este trabajo, enseñarme, ofrecerme consejos y ayudarme no sólo en la consecución del mismo sino en varios ámbitos más y por hacerme sentir a gusto desde el principio.

A Daniel Paulés por todo lo que ha hecho por mí a la hora de trabajar, sin él habría sido mucho más difícil. Por tratarme como un amigo, acompañarme y haber hecho que el tiempo que he pasado en el laboratorio haya sido realmente agradable.

Al Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias

A mi familia por haber estado siempre ahí apoyándome y ser todos como son.

A todos mis amigos pero en especial a los que he conocido durante la carrera que son los que han conseguido que nunca me faltasen ganas para venir aquí a la Universidad.

Actividades durante el curso 2017-18

1. Cursos recibidos

Técnicas Laser (60 horas) a través de Universa, impartido por miembros de la Universidad de Zaragoza, coordinado por Jesús Anzano.

2. Actividades desarrolladas

Participación en la Semana de Inmersión. Química analítica. Junio de 2018. Facultad de Ciencias . Universidad de Zaragoza.

Financiación

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, MINECO, Proyecto CTM2017-82929-R, el Fondo Social Europeo - Gobierno de Aragón, grupo Química y Medio Ambiente y la Universidad de Zaragoza.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Social Europeo
Construyendo Europa desde Aragón

Resumen

La espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIPS) es una técnica rápida que permite el análisis de todo tipo de muestras sin destruirlas y sin tener que llevar a cabo apenas tratamientos previos. Una de sus muchas aplicaciones es el estudio de muestras geológicas como son los suelos. Debido a la complejidad de la matriz es de gran dificultad encontrar o fabricar patrones para este tipo de muestras por lo que una buena alternativa es hacer uso de una metodología muy reciente, llamada Calibración "Libre", donde en vez de utilizar patrones se estudian y se relacionan los parámetros físicos del plasma creado por interacción del láser con la muestra, con los elementos y especies que lo componen.

Se sigue esta metodología para realizar un análisis semicuantitativo multielemental de una muestra de suelo procedente de la Antártida. Con el objetivo de obtener los mejores resultados posibles previamente se hace una optimización de los distintos parámetros instrumentales. Los resultados finales se comparan con los proporcionados mediante análisis por ICP-AES.

Abstract

Laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) is a quick technique that allows the analysis of all types of samples without destroying them and with a very reduced sample treatment. One of its many applications is the study of geological samples such as soils. Because of the complexity of the matrix it is very difficult to find or manufacture standards for this type of samples. Therefore a good alternative is to make use of a very recent methodology, called Calibration Free, where instead of using standards, the physical parameters of the plasma created by the interaction of the laser with the sample, are studied and related with the elements and species that compose it.

This methodology is followed to perform a multielemental semi quantitative analysis of a soil sample from Antarctica. In order to obtain the best possible results previously, optimization of different instrumental parameters is made. The final results are compared with those provided by ICP analysis.

Acrónimos

LASER	Amplificación de luz mediante emisión estimulada de radiación (Light amplification by stimulated emission of radiation)
LIPS	Espectroscopía de plasmas inducidos por láser (Laser-induced plasma spectroscopy)
LIBS	Espectroscopía de descomposición inducida por láser (Laser-induced breakdown spectroscopy)
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
CID	Dispositivo de transferencia de inyección de carga (Charge-injected device)
CCD	Dispositivo de transferencia de carga (Coupled charge device)
iCCD	CCD con intensificador de imagen (Coupled Charge Device Intensified)
PCA	Análisis de componentes principales (Principal component analysis)
PLSR	Regresión de mínimos cuadrados parciales (Partial least squares regression)
CL	Calibración Libre
LTE	Equilibrio local termodinámico (Local thermal equilibrium)
FWHA	Anchura completa en la mitad del área (Full width at half area)
EAA	Espectroscopía de absorción atómica
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (Inductively coupled plasma mass spectrometry)
SEM	Microscopio electrónico de barrido (Scanning electron microscope)
XRF	Fluorescencia de Rayos X (X-Ray Fluorescence)
XRD	Difracción de Rayos X (X-Ray powder diffraction)
Nd:YAG	Neodymium-doped yttrium aluminum garnet
NIST	National Institute of Standards and Technology
SNR	Relación señal-ruido (Signal-noise ratio)

Lista de tablas

- TABLA 1. Estudios realizados en el Laboratorio Láser
- TABLA 2. Líneas espectrales elegidas para estudiar los parámetros instrumentales
- TABLA 3. Relación señal-ruido obtenida para distintos tiempos de retraso de lectura
- TABLA 4. Relación señal-ruido obtenida para distintos tiempos de medida
- TABLA 5. Resumen de la optimización realizada
- TABLA 6. Líneas espectrales utilizadas finalmente para realizar la Calibración “Libre”
- TABLA 7. Valores de T calculados a partir de las pendientes de las rectas de cada elemento
- TABLA 8. Valores obtenidos para los parámetros físicos del plasma
- TABLA 9. Comparación de los resultados para la muestra de suelo antártico obtenidos mediante LIBS y mediante ICP-AES

Lista de figuras

- FIGURA 1. Montaje instrumental utilizado en la caracterización de suelos antárticos
- FIGURA 2. Muestra de suelo antártico después de su tratamiento
- FIGURA 3. Metodología aplicada para el análisis mediante CL a partir del software LIBS++
- FIGURA 4. Comparación de espectros utilizando distintos tiempos de retraso de lectura
- FIGURA 5. Comparación entre señales con distintos tiempos de retraso de lectura
- FIGURA 6. Comparación entre señales para distintos tiempos de retraso de lectura
- FIGURA 7. Comparación entre señales para distintos tiempos de medida
- FIGURA 8. Fragmentos del espectro de la muestra
- FIGURA 9. Representación de Saha-Boltzman
- FIGURA 10. Resultados obtenidos para la muestra de suelo antártico

Índice

1. Introducción	10
1.1 Fundamentos del LIPS	10
1.1.1 Generación y evolución del plasma	10
1.1.2 Instrumentación	11
1.2 Características	12
1.2.1 Análisis cualitativo	12
1.2.2 Análisis cuantitativo	12
Calibración “Libre”	13
1.3 Aplicaciones.....	16
1.4 Objetivos	18
2. Experimental	19
2.1 Muestra	19
2.2 Instrumentación	19
2.3 Software	20
2.4 Procedimiento.....	21
2.4.1 Tratamiento de la muestra.....	21
2.4.2 Optimización de parámetros instrumentales	21
2.4.3 Caracterización de muestra de suelo antártico mediante CL	23
3. Resultados y discusión	25
3.1 Optimización de parámetros instrumentales	25
3.4.1 Tiempo de retraso de lectura.....	25
3.4.2 Tiempo de medida	27
3.2 Caracterización de muestra de suelo antártico mediante CL.....	28
3.3 Análisis comparativo de la muestra	32
4. Conclusiones.....	34
5. Referencias.....	35
6. Anexos	37

1. Introducción

1.1. Fundamentos del LIPS

La espectroscopía de plasmas inducidos por láser conocida como LIPS y también llamada espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) es una técnica relativamente moderna pero ya muy desarrollada que permite realizar un análisis cualitativo, cuantitativo y multielemental de una muestra en cualquiera de sus estados de agregación, aunque es en muestras sólidas donde presenta mayores ventajas y donde más se ha venido utilizando. Se trata de una técnica de emisión atómica cuya fuente de excitación es el plasma creado por la interacción del láser con la muestra.¹ Cuando el rayo incide en un punto de la superficie, debido a su alta energía, parte de la materia que se encuentra en torno a ese punto se desprende y vaporiza formando un plasma que inicialmente se encuentra a una elevada temperatura y que contiene elementos excitados, iones, especies moleculares, electrones, etc. Aunque el plasma atraviesa varias fases y envuelve fenómenos complejos, llega un momento en el que comienza a enfriarse por lo que los electrones que se encontraban en estados superiores de energía pasarán a estados menos energéticos y lo harán emitiendo fotones.² La luz generada por el plasma es capturada y llevada a un monocromador y posteriormente al detector. Se obtiene un espectro de emisión compuesto por las líneas espectrales de los elementos que se encontraban en el plasma y cuya intensidad debería ser proporcional a la concentración de esos elementos presentes en la muestra. Cada elemento de la tabla periódica emite luz en el rango espectral de 200-1000 nm, que es el rango que se puede observar en LIBS por lo que toda clase de elementos podrán ser identificados mediante esta técnica.³

1.1.1. Generación y evolución del plasma

El desprendimiento de una porción de material de la muestra y la generación del plasma o pluma se produce momentos después de que el pulso incida en ella (hasta unos pocos ps), mediante rotura dieléctrica cuando la densidad electrónica alcanza valores en torno a 10^{18} cm^{-3} que se alcanzan de forma distinta según en el estado en el que se encuentre la muestra.⁴ En estado sólido suele producirse mediante dos mecanismos: ionización de impacto electrónico e ionización multifotónica.

El primero de ellos consiste en la absorción de un fotón por parte de un electrón libre incrementando así su energía cinética, permitiéndole alcanzar la energía necesaria para poder ionizar otro átomo o molécula, que liberaría un nuevo electrón capaz de volver a iniciar el proceso. De este modo el número de electrones libres crece exponencialmente, por eso también se le llama cascada de ionización o en inglés efecto bremsstrahlung inverso.

La ionización multifotónica consiste en la absorción simultánea de un número suficiente de fotones para que se produzca la ionización de una especie atómica o molecular generándose de esta manera también más electrones libres.⁵

Cuando se produce la rotura dieléctrica la energía generada se emplea primero en fundir, luego en evaporar el material y finalmente en atomizarlo, generando especies excitadas ya sea en su forma neutra o en forma de ion, llegando rara vez hasta la segunda ionización.⁵

Una vez que se ha formado el plasma es difícil que se siga ablacionando material porque la energía remanente del láser es absorbida por los electrones libres, se produce una especie de apantallamiento que no permite que se llegue de nuevo a la superficie de la muestra.

El material ablacionado se expande a velocidades supersónicas produciendo ondas de choque que se propagan desde la superficie hacia la atmósfera circundante constituyendo un plasma muy energético a grandes temperaturas. Las especies se excitan y se relajan posteriormente produciendo emisión de luz que es visible a simple vista. Al cabo de un periodo corto de tiempo la pluma comienza a reducir su velocidad de propagación debido a colisiones con el gas circundante y se enfría por fenómenos de autoabsorción y por recombinación entre electrones e iones que generan especies neutras y clusters después de la extinción del plasma.⁴

1.1.2 Instrumentación⁶

Láser.- De entre todos los tipos que existen, el más utilizado para esta técnica es el láser de estado sólido de Nd-YAG que emite radiación a 1064 nm, aunque en algunos trabajos se coloca un armónico para que la radiación se divida a la mitad: 532 nm, o incluso un segundo armónico para que quede en 266 nm. Otros láseres empleados son el de CO₂ o el de excímeros.

Sistema de focalización.- Se utiliza para guiar el haz láser hasta la muestra. Puede ser una lente, un espejo o incluso un microscopio.

Sistema colector de luz.- Capta la luz del plasma y la lleva hasta el selector de longitud de onda. Puede tratarse de un conjunto de espejos o de una fibra óptica.

Selector de longitud de onda.- Puede ser un monocromador aunque normalmente se utilizan espectrofotómetros que permiten variar en forma continua la longitud de onda de la radiación en un intervalo amplio, separar la luz en función de su longitud de onda.⁷ Los más empleados son el espectrómetro Echelle y el Cerny-Turner.

Detector.- Su función es detectar y medir la intensidad de luz de diferentes longitudes de onda que le llegan para generar el espectro. Se han utilizado tubos fotomultiplicadores o dispositivos de inyección de carga (CID) aunque actualmente los que más se usan son los dispositivos de acoplamiento de carga (CCD) que están basados en el efecto fotoeléctrico. Los elementos fotosensibles que contienen son sensores hechos de silicio. La carga que se genera en cada sensor cuando llega la luz es transferida a un amplificador de salida que convierte la carga en voltaje. Los circuitos externos transforman esta señal en datos digitales para su almacenamiento y procesamiento. Recientemente se ha desarrollado iCCD que es un CCD intensificado. Para ello el dispositivo incorpora un tubo intensificador de imagen que es un tubo electrónico compuesto por un fotocátodo, una placa de microcanal y un ánodo.⁸

1.2. Características

LIBS presenta las siguientes características que le hacen ser una técnica importante en Química Analítica:¹

Realizar el análisis sin *ningún o con un reducido tratamiento de muestra*, que unido con el poco tiempo que se requiere para tomar cada medida le confiere a esta técnica un grado de *rapidez* muy difícil de alcanzar mediante otras técnicas.

Técnica microdestructiva, los disparos tan solo suponen la pérdida de una pequeña cantidad de muestra, típicamente pg o ng, y la aparición de diminutos cráteres.

Análisis in situ, existen aparatos LIBS portátiles que permiten trabajar a tiempo real.

Análisis a distancia, para lo cual es necesaria instrumentación adicional como telescopios o dispositivos por *control remoto*.

Permite realizar *perfiles de composición y de profundidad* en muestras heterogéneas, ya que los espectros que se obtienen pertenecen solo a la zona donde se ha hecho el disparo. Se puede enfocar la muestra con un microscopio y hacer incidir el láser en un tipo de partículas.⁹

Posibilidad de *acoplamiento con otras técnicas*. La que más le suele acompañar es el Raman que también hace uso del láser y permite detectar moléculas y grupos funcionales.²

La instrumentación no es cara en comparación con la que se suele utilizar en otro tipo de técnicas analíticas.

1.2.1. Análisis cualitativo

Esta técnica resulta ideal para el análisis cualitativo ya que en el espectro aparecen líneas de todos los elementos presentes en la muestra y a partir de ahí su identificación resulta relativamente sencilla.

Debido a la facilidad y a la rapidez con la que se obtienen los espectros resulta interesante para identificar la procedencia de una muestra o para estudiar si un grupo de muestras contienen básicamente lo mismo o pertenecen a una misma clase. Para poder realizar esta clasificación el LIPS utiliza métodos de correlación y métodos estadísticos multivariantes como PCA, PLSR o redes neuronales que se usan para generar un modelo de calibración que permite la clasificación de las muestras desconocidas. Éstos últimos también pueden utilizarse para obtener información cuantitativa.¹⁰

1.2.2. Análisis cuantitativo

LIPS presenta algunas desventajas, la precisión y la sensibilidad que se obtienen resultan peores que mediante el uso de otras técnicas por lo que no es adecuada para el análisis de elementos en muy baja concentración. La repetitibilidad tampoco es demasiado buena debido a la variación entre un disparo y otro, sobre todo cuando la muestra no es del todo homogénea. Pero el mayor problema radica en la influencia que tiene sobre los resultados el efecto matriz.

Los métodos tradicionales de calibración requieren patrones para construir las rectas y para las muestras sólidas es muy difícil encontrar patrones que sean similares a la muestra ya que el carácter del plasma que se produce en cada caso depende de muchas variables relacionadas entre sí: la naturaleza del material ablacionado (su composición, cristalinidad, reflectividad óptica, transmisividad óptica, y morfología de la superficie), las características operacionales del láser (es decir, longitud de onda, energía y duración del pulso), la distancia desde el láser a la superficie de la muestra, y el ambiente en el que se forma el plasma.² Debido a esto a menudo resulta complicado obtener resultados con un grado de exactitud elevado.

Como no suelen existir materiales de referencia certificados lo más normal es preparar los patrones. Es común utilizar como matriz grafito, celulosa o cera, que son materiales que no suelen provocar efectos matriz, donde se añaden distintas concentraciones de los elementos que se cree que pueden tener las muestras para realizar las rectas de calibrado o para hacer diluciones directamente de la muestra añadiendo distintas cantidades de la misma. Se hace un mezclado y se homogeneiza, el material finalmente se puede analizar en forma de pastilla o directamente en polvo.¹¹

Para intentar reducir el efecto matriz y la variabilidad se puede hacer uso de un patrón externo, añadir una cierta cantidad de un elemento no presente en la muestra tanto a muestras como patrones o de un patrón interno que consiste en utilizar como referencia las señales correspondientes a un componente mayoritario de la matriz o del plasma que se sabe que está presente en grandes cantidades en todas las muestras que se vayan a analizar, como puede ser en una roca el oxígeno¹², o si se hacen las medidas en atmósfera de argón, el propio argón¹³.

También se podría realizar una adición estándar añadiendo cantidades determinadas de analito a una muestra de referencia intentando que se reparta de forma homogénea.¹³

Calibración "Libre".-Como solución a la limitación que presenta la falta de materiales de referencia para poder llevar a cabo los métodos cuantitativos tradicionales se desarrolló en 1999 como técnica alternativa la Calibración "Libre" (CL o LIPS-CL). Este método mide los parámetros físicos del plasma, realiza un análisis cuantitativo y multielemental sin tener que preparar ningún tipo de patrón.¹⁴

Los creadores del método, Ciucci et al., hicieron la hipótesis de que el espectro final contiene todo lo necesario para derivar la composición de la matriz. Sin embargo el plasma del que se obtiene el espectro es muy complejo y su descripción no es posible mediante modelos matemáticos sencillos por lo que para poder desarrollar un algoritmo consistente que proporcione información cuantitativa es necesario asumir que el plasma cumple una serie de condiciones, si no se dan estas condiciones no será posible utilizar este método.¹⁵ En el Anexo 1 se encuentra la patente del método.

La *composición del plasma* es representativa de la composición de la muestra original. Necesaria para que los resultados obtenidos se ajusten a la realidad de la muestra. Puede haber problemas cuando se hayan presentes elementos con presiones de vapor muy diferentes, entonces se puede producir una atomización selectiva.

El plasma se encuentra en *equilibrio local termodinámico (LTE)* en el espacio y en el tiempo en el que se realiza la medida. Esto significa que no deben producirse gradientes de las propiedades termodinámicas en el plasma, temperatura y la densidad electrónica. Para verificar si se cumple se utiliza ampliamente el criterio de McWhirter que se basa en que en el LTE los procesos de excitación por colisiones deben predominar sobre los radiativos. Este criterio se satisface en las primeras etapas durante la evolución del plasma, cuando la densidad electrónica es del orden de 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} . Esta es una condición necesaria pero no suficiente. También debe cumplirse que la variación de los parámetros termodinámicos sea pequeña en comparación con el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio de excitación y de ionización.

Las *líneas espectrales* incluidas en el cálculo deben ser ópticamente finas. El mayor problema resulta ser la reabsorción de la luz por parte de los mismos elementos que hace que si se ha producido este efecto las intensidades de emisión se subestimen.

En LTE los niveles excitados están poblados de acuerdo a la distribución de Boltzman y los estados ionizados de acuerdo a la ecuación de Saha-Boltzman. Estas distribuciones dependen de la temperatura a la que se encuentre el plasma, por lo que hay que calcularla con la máxima rigurosidad posible. Para ello se utiliza una representación gráfica de las líneas espectrales en el plano de Boltzman y se calcula por regresión lineal de los puntos que representan líneas de la misma especie.¹⁴ Si hay varias especies o elementos distintos se calcula la temperatura para cada una y se promedia. En teoría debería hacerse con todos los elementos presentes en la muestra y con todas las transiciones que se producen, sin embargo en un caso práctico es muy posible que esto no sea posible, ya sea por la existencia de elementos en baja concentración que se encuentran por debajo del límite de detección o porque alguno de los elementos identificados no tengan transiciones o estas correspondan a líneas espectrales que no sean adecuadas y que induzcan a errores, sobrestimación o subestimación. Aun así es recomendable utilizar el máximo número de elementos y de estados posibles.

Como se ha dicho anteriormente para poder llevar a cabo LIBS-CL es necesario utilizar un algoritmo basado en el LTE y las ecuaciones de Boltzman y Saha-Boltzman. No se usa siempre el mismo, existen variaciones y distintas formas de trabajar, se va a describir la que se utilizará en este trabajo¹⁶.

Se va a utilizar la representación de Saha-Boltzman por lo que se hace uso tanto de las líneas correspondientes a átomos neutros, simbolizadas por I, como de iones, II.

$$\ln \left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_{ij}} \right)^* = -\frac{1}{kT_e} E_i + \ln \left(\frac{FN^{(I)}}{Q^{(I)}(T)} \right) \quad \text{Ec.1}$$

En Ec.1 se combinan las ecuaciones de Saha y de Boltzman y se linealiza para obtener la ecuación de una recta de pendiente $-\frac{1}{kT_e}$. Siendo:

$$\ln \left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_{ij}} \right)^* = \begin{cases} \ln \left(\frac{I_{ij}^{(I)}}{A_{ij}^{(I)}g_i^{(I)}} \right) & (\text{neutros}) \\ \ln \left(\frac{I_{ij}^{(II)}}{A_{ij}^{(II)}g_i^{(II)}} \right) - \ln \left[2 \left(\frac{2\pi m_e k}{h^2} \right)^{3/2} \frac{T_e^{3/2}}{N_e} \right] & (\text{iones}) \end{cases} \quad \text{Ec.2}$$

Donde I_{ij} son las intensidades medidas para las transiciones correspondientes a átomos (I) o a iones (II), A_{ij} y g_i son la probabilidad de la transición y la degenerancia respectivamente. E_i corresponde a la energía del nivel superior de la transición. T_e es la temperatura del plasma y N_e la densidad electrónica. La intensidad se obtiene del espectro, el resto de parámetros se encuentran en las bases de datos, solo es necesario calcular T_e y N_e .

Densidad electrónica.- Se calcula a partir del ensanchamiento de la línea de hidrógeno con la Ec.3, ya que esta nunca presenta autoabsorción y siempre está presente debido a la humedad.

$$FWHA = 0.549nm \times \left(\frac{N_e}{10^{23}m^{-3}} \right)^{0.67965} \quad Ec.3$$

FWHA denota la anchura completa de la mitad del área de la línea de emisión, es la suma de la anchura de Gauss y de la de Lorentz y se calcula a partir del espectro. El valor de la densidad electrónica deberá estar entre los valores dados por el criterio de McWirther.

Temperatura del plasma.- Se obtiene haciendo uso de la Ec.1. Representando $\ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_{ij}}\right)$ frente a E_i , a partir de la pendiente. Como se ha dicho anteriormente si se tienen varios elementos y en consecuencia varias rectas se promedian los valores de temperatura que genera cada una

Con todos estos parámetros el software es capaz de proporcionar la densidad relativa de átomos neutros y de átomos ionizados de cada elemento mediante Ec.4.

$$FN^{(I/II)} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left\{ \frac{I_{ij}^{(I/II)} Q^{(I/II)}(T_e)}{A_{ij}^{(I/II)} g_{ij}^{(I/II)} \exp\left(-\frac{E_i^{(I/II)}}{kT_e}\right)} \right\} \quad Ec.4$$

Donde $N^{(I/II)}$ es la densidad relativa, F es un factor de normalización que determina el algoritmo y M es el número de líneas espectrales seleccionadas. $Q(T_e)$ es la denominada función de partición y se puede conocer su valor en cada caso a partir de la Ec.5.

$$Q(T_e) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT_e}\right) \quad Ec.5$$

Una vez que se tiene la densidad relativa de todos los elementos presentes en la muestra, la abundancia relativa de cada elemento c_a se obtiene con la Ec. 6 ¹⁵

$$c_a^x = \frac{N_a}{\sum_{a'} N_{a'}} = \frac{(N_a^I + N_a^{II})}{\sum_{a'} N_{a'}} \quad Ec.6$$

Donde el sumatorio se refiere a todos los elementos detectados.

1.3. Aplicaciones

A continuación se exponen algunos campos de aplicación del LIPS.

Arqueología.- Este tipo de muestras son difíciles de analizar ya que no es conveniente moverlas o destruir parte de ellas durante el análisis. Al ser microdestructiva y portátil hace que resulte verdaderamente útil en este campo. Se ha utilizado en monedas, cerámicas, huesos, metales, bronce, mármoles, pinturas y pigmentos..., existiendo la posibilidad de realizar una datación en base a la composición encontrada.¹⁷

Ciencia forense.- A menudo se tiene muy poca cantidad de muestra, además que también es conveniente guardar las pruebas por lo que el LIPS resulta más adecuado que otras técnicas. Se ha usado para el estudio de cristales, papeles, tintas, o muestras de suelos.¹⁸

Biomedicina.- Es capaz de analizar muestras biológicas como huesos, tejidos, dientes, uñas por ejemplo detectando el exceso o el defecto de algún mineral o para hacer una clasificación y poder detectar alguna anomalía. Además también ha sido posible la clasificación de bacterias o virus patógenos a partir de esta técnica.¹⁹

Medioambiente.- Puede trabajar con aerosoles, filtros de aire o en la clasificación de desechos o sustancias reciclables como chapas metálicas y plásticos.²⁰

Industria.- Es una técnica rápida que se puede utilizar para control de procesos, sobre todo en metalurgia²¹ pero también en farmacia donde ha tenido éxito en el análisis de ciertos tipos de polvos y pastillas.

Espacio.- Como LIPS puede funcionar en una amplia gama de condiciones ambientales y con diferentes atmósferas, desde aire hasta vacío, junto con la capacidad de analizar muestras de suelo y la posibilidad de construir una configuración portátil, permite la posibilidad de trabajar en el espacio. Recientemente, se ha lanzado una nave espacial a Marte para proporcionar un análisis espectral de muestras geológicas. Esta nave contiene, entre otras cosas, un espectrómetro híbrido LIPS-Raman.²²

En la Tabla 1 se indican distintos estudios realizados en el Laboratorio Láser del departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza mediante LIPS.

TABLA 1. Estudios realizados en el Laboratorio Láser

Campo de aplicación	Muestras	Elementos o especies	Resultados	Referencia
Industria	Diatomitas	Ca, K, Mg	11.01 ± 0.54 (%) 0.95 ± 0.04 (%) 3.18 ± 0.2 (%)	23
Alimentos	Leche	Melamina	Estudios de correlación Análisis univariante	24
	Vino	Mg, Ca, Na, H, K	Discriminación y clasificación de vinos mediante correlación y redes neuronales	25
Geología	Suelos	Relacionados con el pH: Ca, Al, H y O	Predicción del pH a partir de las intensidades de los elementos utilizando PLSR.	26
	Minerales	Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO	32.21 ± 3.76 (%) 30.45 ± 2.40 (%) 0.72 ± 0.06 (%)	13
Arqueología	Fósiles	Lantánidos y componente s mayoritarios	Análisis cualitativo Análisis cuantitativo: Eu: 1,4-1,7 % Gd: 0,4-1,7 % y Nd: 1,2-2,4%.	27
	Cerámicas	Fe, Ca, Mg	5.36 ± 1.19 (%) 12.23 ± 2.36 (%) 2.92 ± 1.29 (%)	28
Farmacia	Pastillas	C, C ₂ , H, N, O	Clasificación de medicamentos en base a ratios de los elementos mediante correlación lineal.	29
Medicina	Cálculos urinarios	C, Ca, H, Mg, N, O, P	Identificación de ácido úrico, cisteína, oxalato de Ca...en función de ratios	30
Medio ambiente	Plásticos	CN, C, H, N, O, Na	Estudios de correlación para la identificación de polímeros: comparación con librería espectral.	31
	Filtros de aire	Fe y Ca	Optimización de parámetros experimentales, estudio de efecto matriz, calibración con patrones Ca: 1,75-2,5 % Fe: 1,40-2,30 %	32

Muestras geológicas.- Conocer la composición de una roca o un suelo es verdaderamente importante, porque permite resolver problemas relacionados con su origen, permite su clasificación y en parte puede dar una idea de cómo se ha formado e incluso realizar una datación. Conocer la composición de un suelo también es muy importante para la agricultura y para estudiar la edificación de una zona. Los elementos encontrados en un suelo o roca pueden ofrecer pistas sobre posibles yacimientos de algún elemento de interés o estudiar y relacionar la presencia de algunas sustancias en la muestra con sus mecanismos de transporte y su impacto en el medioambiente.³³

Para obtener la composición elemental de este tipo de muestras se pueden utilizar las técnicas principales, más sensibles y precisas como ICP-AES, EAA, ICP-MS... pero todas ellas necesitan disolverlas previamente lo cual no suele ser nada sencillo, el coste de los equipos y del análisis y el tiempo empleado son mucho mayores que utilizando LIPS.³⁴ Otra técnica que se puede emplear y que está muy relacionada con LIPS es LA-ICP-MS donde el plasma obtenido tras la incidencia del láser es llevado a un ICP y posteriormente a un espectrómetro de masas. También se utilizan la difracción de rayos X o la microscopía de barrido electrónico SEM para caracterizar o diferenciar las estructuras o estratos que presentan las muestras. Quizá su mayor competencia por ofrecer unas posibilidades parecidas sea la fluorescencia de rayos X, que al igual que LIPS es rápida, no destructiva, puede ser portátil y permite el análisis cuantitativo normalmente con una sensibilidad parecida, pero algo inferior al LIPS para varios elementos. También sufre de efectos matriz. Ofrece menos posibilidades que el LIPS en cuanto a que no es capaz de penetrar mucho en la muestra, por lo que no podrá realizar perfiles de profundidad, tampoco permite la detección a distancia y por su funcionamiento es incapaz de detectar elementos con $Z \leq 11$.⁹

1.4. Objetivos

Objetivo 1. Conocer las bases de datos más importantes para la búsqueda bibliográfica de espectroscopía de plasmas inducidos por láser, LIPS y su aplicación en la caracterización de suelos.

Objetivo 2. Utilizar la instrumentación LIPS. Aprender las ventajas e inconvenientes de la técnica LIPS y su metodología de trabajo.

Objetivo 3. Optimizar los parámetros instrumentales de mayor importancia para la caracterización de suelos en muestras antárticas mediante LIPS: la energía láser, el tiempo de retraso o delay y el tiempo de integración.

Objetivo 4. Estudiar la posibilidad de realizar los análisis en atmósfera de argón para caracterizar suelos.

Objetivo 5. Identificar las líneas de emisión de suelos utilizando la base de datos del NIST.

Objetivo 6. Poner a punto la metodología de calibración libre, CL para las futuras determinaciones de metales en suelos antárticos.

Objetivo 7. Conocer y aplicar la normativa de seguridad láser para el trabajo que se va a realizar en el laboratorio.

2. Experimental

2.1. Muestra

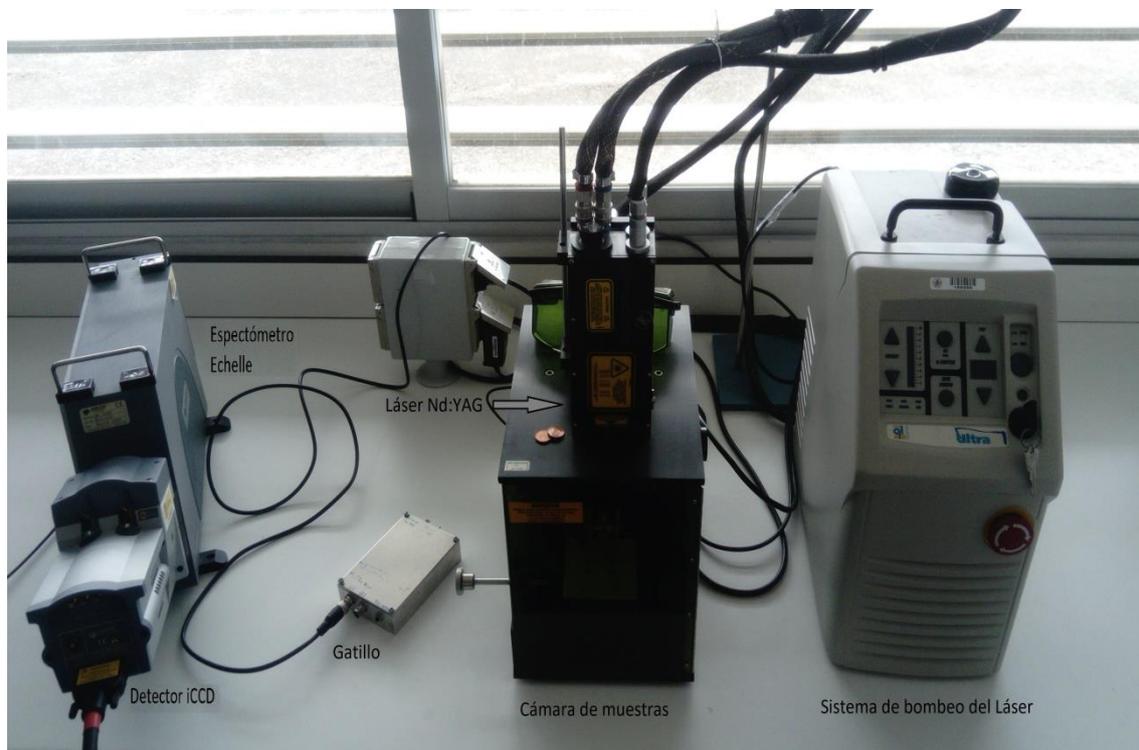
La muestra fue tomada en la Base Antártica Gabriel de Castilla en la Isla Decepción por personal del Ministerio de Defensa del Gobierno Español en la campaña antártica 2016-17. La base está situada en la zona sudoccidental de la isla Decepción, dentro de la Bahía Puerto Foster en las coordenadas 62°58'38"S 60°40'33"O.

Encuadrada dentro de las llamadas Islas Sheatland del Sur, Decepción tiene un origen volcánico. En los años 60 se registraron erupciones y en la actualidad todavía existen signos de su actividad. Las rocas y los suelos están formados principalmente por basalto y andesita. Ambos son muy similares porque pertenecen a la misma serie. Mayoritariamente están compuestos por silicatos o aluminosilicatos de Ca, Mg, Fe, Na y K. También contienen cantidades importantes de Ti y en proporciones pequeñas Mn u otros metales que por sustitución formen parte de alguno de esos silicatos o aluminosilicatos.³⁵

En el Anexo 2 se encuentra un mapa de la isla Decepción y su ubicación dentro de las Islas Sheatland del Sur así como fotografías en las que se observa el aspecto de los suelos de los que proviene la muestra.

2.2. Instrumentación

FIGURA 1. Montaje instrumental utilizado en la caracterización de suelos antárticos



En la Figura 1 se muestra un esquema del diseño instrumental utilizado en este trabajo de determinación de suelos antárticos mediante LIPS.

2.2.1. Láser

Se empleó un láser de Nd:YAG modelo Brilliant Quantel, Ultra CFR, Q-Switched que emite con un tiempo de duración de pulso de 8 ns, una longitud de onda de 1024 nm y una potencia máxima de 50 mJ por pulso. El medio activo de los láseres de Nd:YAG consta de un cristal amorfo de itrio y aluminio dopado con neodimio. Las transiciones de los iones Nd son las responsables de la acción láser. Inicialmente son transiciones prohibidas pero dejan de serlo por la interacción con el campo del cristal. El sistema de bombeo en este caso es una lámpara de xenón. Para que el haz láser se concentre mejor y no se ensanche antes de incidir en la muestra se utiliza una lente de focalización. Como se observa en la figura 2 el láser dispara dentro de una cámara de muestras que contiene el portamuestras, la entrada de la fibra óptica y una entrada disponible para la introducción de argón en el compartimento.

2.2.2. Espectrómetro

Se trata de un espectrómetro Echelle (Andor Mechelle ME5000, 195 mm de longitud focal, F/7, I/AI 5000) que utiliza una rejilla de difracción para producir una gran dispersión en un rango de longitud de onda pequeño en cada orden. Como los órdenes se mezclan espacialmente, presenta un prisma para separarlos. Los haces de luz ya monocromáticos se apilan verticalmente en el plano focal. Por esa razón, los dispositivos Echelle necesitan un detector bidimensional.³⁶ Una de las mayores fortalezas de este diseño es que proporciona una alta resolución y un paso de banda grande, se puede hacer muy compacto y está diseñado sin partes móviles. Esta misma propiedad los hace adecuados también para aplicaciones de campo.⁸

2.2.3. Detector

Se utiliza una cámara CCD intensificada (Andor iStar DH734, 1024 × 1024 píxeles 13,6 × 13,6 μm^2 por píxel, 18 mm diámetro del intensificador) acoplada al espectrómetro tal y como se observa en la Figura 2. La principal ventaja de un ICCD es la alta velocidad de adquisición de imágenes con amplificación, haciéndola sensible incluso a bajos niveles de luz y con fuentes de impulsos, ya que este dispositivo elimina casi cualquier fondo continuo no deseado, por ejemplo, proveniente de la luz de una habitación.⁸ Además contiene muchos más píxeles por lo que la resolución en cada nm del espectro es mejor que utilizando la CCD.

Además se utilizó un puntero láser para alinear la fibra y una lámpara de argón-mercurio (Ocean Optics, HG-1, Hg-Ar lines 253-922 nm) para realizar la calibración del detector.

2.3. Software

Andor MCD Software v.4.1.0.0 para controlar el detector y los parámetros instrumentales y obtener los espectros.

Origin Pro 9.0 de Origin Labs para tratamiento de espectros.

LIBS ++ de ARWAN technology para realizar la Calibración "Libre"

Excel 2010 de Microsoft.

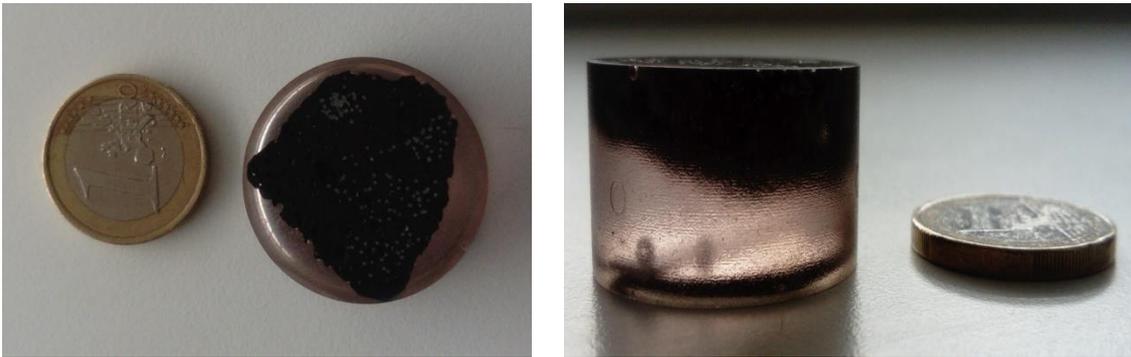
Base de datos de Líneas Atómicas Espectrales del National Institute of Standards and Technology (NIST).

2.4. Procedimiento

2.4.1. Tratamiento de muestra

La muestra de suelo antártico se compactó y se hizo un corte introduciéndola en una probeta de sílice tal y como se observa en la Figura 2. El trabajo se realizó en el Servicio de Apoyo a la investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. En la figura 2, en la imagen de la izquierda, se pueden ver los pequeños cráteres generados por el láser. En la imagen de la derecha se observa que el corte es bastante profundo, que hay una buena cantidad de muestra y que por lo tanto al disparar no hay peligro de alcanzar el material de sílice.

FIGURA 2. Muestra de suelo antártico después de su tratamiento



2.4.2. Optimización de parámetros instrumentales

Los parámetros estudiados fueron la distancia de la lente a la superficie de la muestra, la energía del pulso, el tiempo de delay y el tiempo de acumulación.

Distancia.- Afecta directamente a la energía con la que el láser irradia la muestra y también a la anchura y profundidad del cráter que se forma. Al ser la muestra bastante homogénea y lo suficientemente profunda las características del cráter no van a ser demasiado importantes por lo que se busca una altura que dé lugar a la máxima intensidad de señal posible.

Energía.- Cuanto más energético es el disparo mayor es el cráter que produce en la muestra, se ablaiona mayor cantidad y por lo tanto el plasma generado es más energético y emite una cantidad superior de luz. Presumiblemente, al aumentar la energía se obtienen señales más intensas para los elementos de interés pero también crece el ruido y existe la posibilidad de saturar el detector.

Tiempo de retraso de lectura.- Es el tiempo que se tarda a medir desde que se forma el plasma. En cuestiones de microsegundos el plasma pasa por varias etapas: al principio tiene mucha energía, su temperatura es muy elevada (>15000 K) y engloba una gran cantidad de átomos excitados provenientes de la muestra pero la densidad electrónica es muy grande ($>10^{18}$ cm⁻³) por lo que si se mide en estas primeras etapas lo normal es encontrarse lo que se llama un continuo, que es que hay tantas especies emitiendo que a lo largo de todo el espectro se genera una señal intensa y continua también influida por el ensanchamiento que

producen el efecto Stark y Doppler, que en definitiva significa mucho ruido². A parte al esperar muy poco es posible que algunos de los elementos de interés no hayan emitido todavía o lo hayan hecho de forma muy débil. Después de estas primeras etapas el plasma se va expandiendo, enfriando y se va haciendo cada vez menos intenso porque los distintos elementos excitados ya han emitido y han vuelto a su estado fundamental, por lo que tampoco se puede esperar demasiado ya que entonces no se verán apenas señales en el espectro o serán de muy baja intensidad.

Tiempo de medida.- Es el tiempo durante el cual la fibra está captando la emisión del plasma, cuanto mayor sea mayor cantidad total de luz llegará al detector y por lo tanto los picos tendrán más intensidad pero también el ruido crecerá. Hay que optimizarlo porque si se ponen largos tiempos y el elemento de interés deja de emitir en un tiempo corto, la intensidad de la emisión recogida no crecerá en igual medida que el ruido y por lo tanto no convendrá. Si los tiempos son cortos habrá muchos elementos que apenas darán señal por no haberles dado tiempo a emitir.

El criterio principal para elegir un tiempo u otro es la relación señal-ruido (SNR) que ofrece para unos determinados picos representativos de los elementos de interés.¹⁹ La manera de calcularla se expone en el Anexo 3.

Antes de realizar ninguna medida es necesario que el detector se encuentre a baja temperatura, se hace que esté a -20°C. También es necesario calibrarlo conectando una lámpara al espectrómetro que genera las líneas de emisión del Argón y del mercurio para que el detector las tome y se ajuste a ellas. Se emplea un puntero láser que se conecta a la fibra óptica para ver donde está apuntando y alinearla con el disparo para que capture la máxima cantidad posible de luz.

El procedimiento que se sigue para optimizar los distintos parámetros instrumentales es el siguiente:

Se utiliza un primer espectro creado con unos parámetros estándar de energía 7, delay de 750 ns, tiempo de medida de 1500 ns y 20 disparos acumulados. El objetivo es obtener una visión general de los elementos que se van a encontrar y una serie de líneas de esos elementos cuyo pico en el espectro sea lo más fino posible, con el menor ruido de fondo posible y sin otras señales que puedan interferir en él para utilizarlas como base a la hora de realizar la optimización. Para asignar estas líneas se comparó la longitud de onda a la que aparecían las señales en el espectro con las líneas espectrales de emisión que ofrece para cada elemento la base de datos del NIST teniendo en cuenta la relación de intensidades que tienen estas líneas debido a la probabilidad de la transición ya que cada elemento posee cientos de líneas de emisión pero en el espectro solo se podrán localizar las que tengan una cierta intensidad. Las líneas que se van a utilizar para realizar lo optimización se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2. Líneas espectrales elegidas para estudiar los parámetros instrumentales

Elemento	Ca I	Ca II	Mg II	Si I	Ar I	Ar I	Ti I	Ti II
λ (nm)	422,67	317,96	280,27	288,15	763,51	772,45	334,90	453,47

Se prueban distintos niveles de energía y distintas distancias con un delay de 750 ns y un tiempo de medida de 1500 ns. En este caso y en todos los siguientes se va a disparar bajo una atmósfera de argón generada a partir de una botella de argón de alta pureza para evitar interferencias con el aire y cada espectro va a ser la suma de tres disparos individuales.

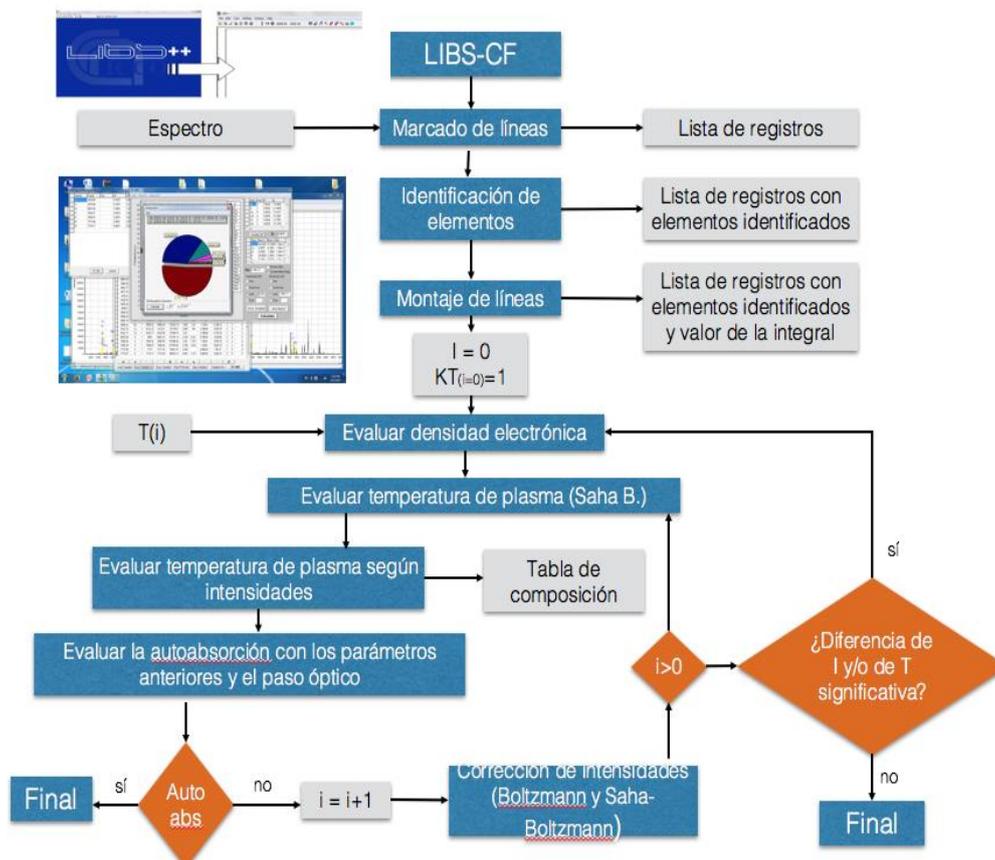
Con la energía y la distancia ya establecidas se generan espectros con distintos tiempos de retraso de lectura: 100, 500, 1000, 1500 y 2000 ns utilizando un tiempo de medida fijo de 2000 ns y se comparan.

Con los parámetros anteriores fijados se estudian distintos tiempos de medida: 100, 500, 1000, 2000 y 5000 ns.

2.4.3. Análisis de suelo antártico mediante LIBS utilizando CL

Obtención de los espectros de la muestra.- Con todos los parámetros optimizados, en presencia de argón y con la fibra en la posición adecuada se adquieren los espectros finales para la cuantificación mediante Calibración "Libre". Se toman seis espectros cada uno siendo la acumulación de 15 disparos. Los disparos correspondientes a cada espectro se hacen en una misma zona, y entre los seis espectros se intentan cubrir todas las zonas de la muestra porque aunque ésta es prácticamente homogénea así se pueden conseguir resultados más representativos de todo el conjunto. El espectro analizado fue el promedio de los seis espectros individuales de 15 disparos.

FIGURA 3. Metodología aplicada para el análisis mediante CL a partir del software LIBS++ ³⁷



En la Figura 3 se expone el diagrama de bloques de la metodología de LIPS-CL aplicada para el análisis de la muestra de suelo antártico utilizando el programa LIBS++. Cada paso se explica más detenidamente a continuación.

Corrección de la longitud de onda a la que aparecen las señales.- Normalmente existe un desplazamiento mínimo de los picos con respecto a las líneas espectrales que ofrecen las bases de datos. La corrección se hace ordenando al programa que una señal identificada para un elemento con una determinada longitud de onda en el espectro debería tener la longitud que le corresponde según el NIST, desplazando todo el espectro en base a esa diferencia. En este trabajo se realiza con la línea de silicio que se encuentra según el NIST a 288,16 nm y que inicialmente aparece en el espectro a 288,07 nm. Se desplazan todas las señales 0,85 nm a la derecha.

Identificación de líneas.- Se busca identificar la mayor cantidad posible del máximo número de elementos posibles, las que implican transiciones de los elementos excitados y las que implican las de los elementos ionizados. Aquí la capacidad de decisión es importante porque las líneas del espectro nunca coinciden exactamente con las de la base de datos y para cada señal se tienen muchos posibles elementos y transiciones que emiten a longitudes de onda cercanas.

Integración de los picos.- Se calcula el área de cada uno, que será la intensidad que aparece en la representación de Saha-Boltzman, y las anchuras que presentan. El propio software con la identificación de la línea espectral en concreto te proporciona los otros parámetros necesarios para la representación: la probabilidad de la transición, la energía del estado superior de la transición y la degenerancia.

Cálculo de la densidad electrónica.- A partir de la anchura de la señal del hidrógeno que se encuentra a 656,28nm. Se comprueba que el valor obtenido satisfaga el criterio de Mc. Whirter.

Representación de Saha-Boltzman y cálculo de la temperatura.- Cada punto en la representación corresponde a una línea seleccionada, el software crea una recta de regresión para cada elemento identificado con todas las transiciones del mismo que le han sido introducidas, a partir de la pendiente de cada una haciendo una media entre ellas, calcula la temperatura.

Evaluación de las líneas introducidas, de las rectas y de la temperatura.- Se identifican las líneas que dan origen a puntos sospechosos y se eliminan de acuerdo a una serie de criterios. Se evalúan posibles fuentes de error como el uso de líneas susceptibles de presentar autoabsorción.

Resultados de composición para la muestra.- Una vez que se tienen los valores de temperatura y de densidad electrónica, el software, teniendo en cuenta el peso de las rectas y los puntos de cada elemento en la representación haciendo uso de las fórmulas expuestas en el apartado 1.2.2 Calibración "Libre" da los resultados de la composición de la muestra en porcentaje en masa para cada elemento.

3. Resultados y discusión

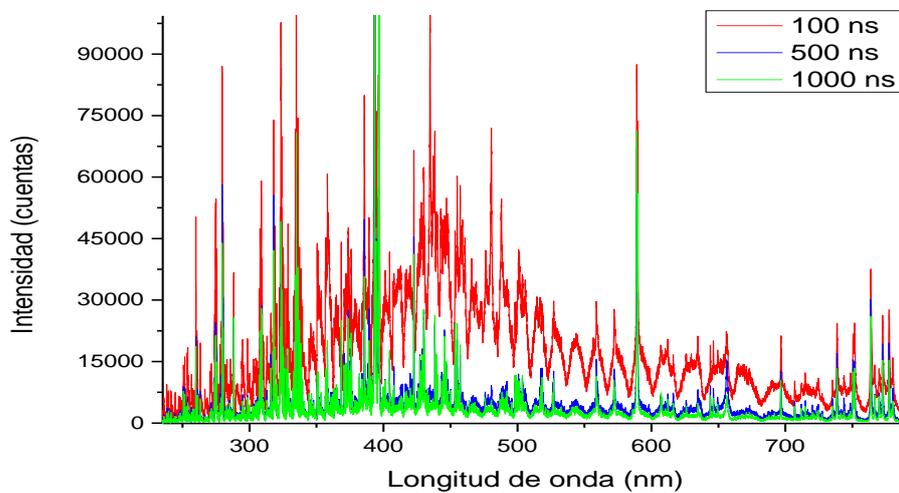
3.1. Optimización de parámetros instrumentales

La parte más interesante en la optimización fue el tiempo de retraso de lectura y el tiempo de medida.

3.1.1 Tiempo de retraso de lectura

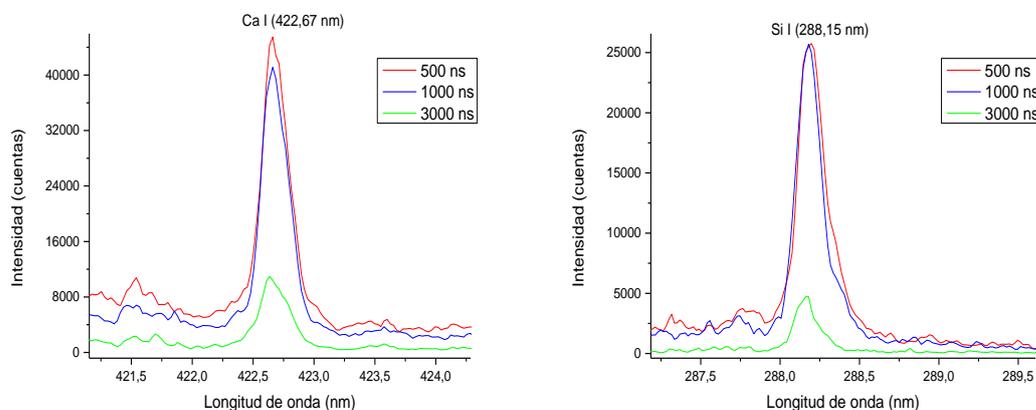
En la Figura 4 se observa como con un tiempo muy corto (100 ns) principalmente hay un continuo de energía: la línea base se encuentra muy elevada, se pueden distinguir los picos pero están rodeados de mucho ruido, por lo que es un tiempo que no se puede considerar.

FIGURA 4. Comparación de espectros utilizando distintos tiempos de retraso de lectura



En la Figura 5 se ve que con un tiempo de retraso de lectura grande como son 3000 ns la intensidad de la señal es muy baja, demasiado para poder ser empleado por su poca sensibilidad.

FIGURA 5. Comparación entre señales con distintos tiempos de retraso de lectura



En la Figura 6 se observa el aspecto de los picos de alguna de las líneas elegidas obtenidos con tiempos de retraso de lectura intermedios: 500, 1000 y 1500 ns. En el Anexo 4 se expone la comparación del resto de señales estudiadas para los distintos tiempos. En la tabla 3 se muestran los valores de señal-ruido calculados para esos tiempos de retraso de lectura.

FIGURA 6. Comparación entre señales para distintos tiempos de retraso de lectura

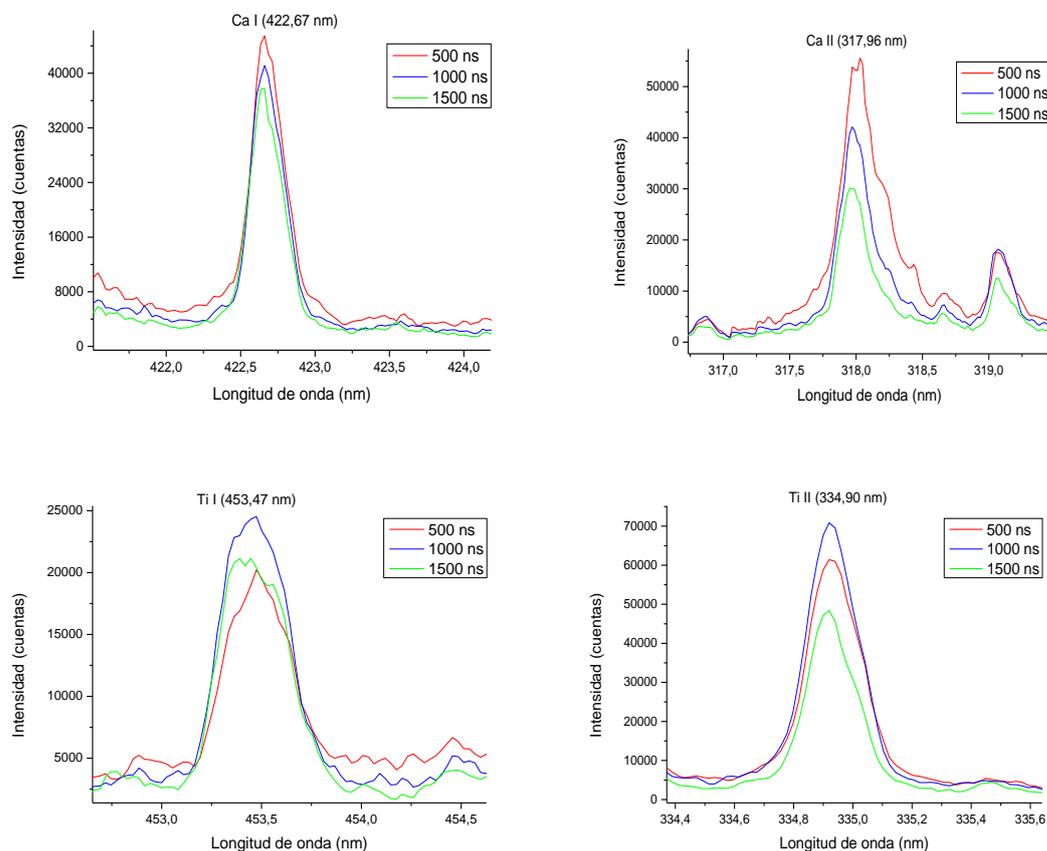


TABLA 3. Relación señal-ruido obtenida para distintos tiempos de retraso de lectura

Tiempo (ns)	Líneas espectrales (nm)							
	Ca I 422,67	Ca II 317,96	Mg II 280,27	Si I 288,15	Ar I 763,51	Ar I 772,45	Ti I 334,90	Ti II 453,47
500	72	27,5	44,5	35,2	29,5	22,6	38,6	34,0
1000	45,8	26,3	38,7	27,4	51,2	27,0	47,6	31,3
1500	70,7	30,6	35,2	55,2	27,6	54,5	43,9	34,4

En la Tabla 3 puede observarse que en el conjunto de los ocho picos estudiados no existen diferencias significativas en la SNR que permitan decantarse a favor de uno u otro. Se elige el de 500 ns porque es el que suele ofrecer mayor sensibilidad y porque la densidad electrónica con ese tiempo todavía será elevada. Como se ha visto para poder realizar la Calibración “Libre”, la densidad electrónica debe estar entre 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} , con tiempos mayores es probable que la densidad electrónica no llegue a alcanzar un valor adecuado.

3.1.2 Tiempo de medida

Los tiempos de medida de 100 y 500 ns ofrecen muy poca sensibilidad por lo que no hizo falta ni calcular SNR para descartarlos. El aspecto de los picos de alguna de las líneas elegidas obtenidos con tiempos de medida: 1000, 2000 y 5000 ns se muestran en la Figura 7. En el Anexo 5 se pueden ver el resto de las líneas estudiadas. La relación señal-ruido calculada para las distintas señales se encuentra en la Tabla 4.

FIGURA 7. Comparación entre señales para distintos tiempos de medida

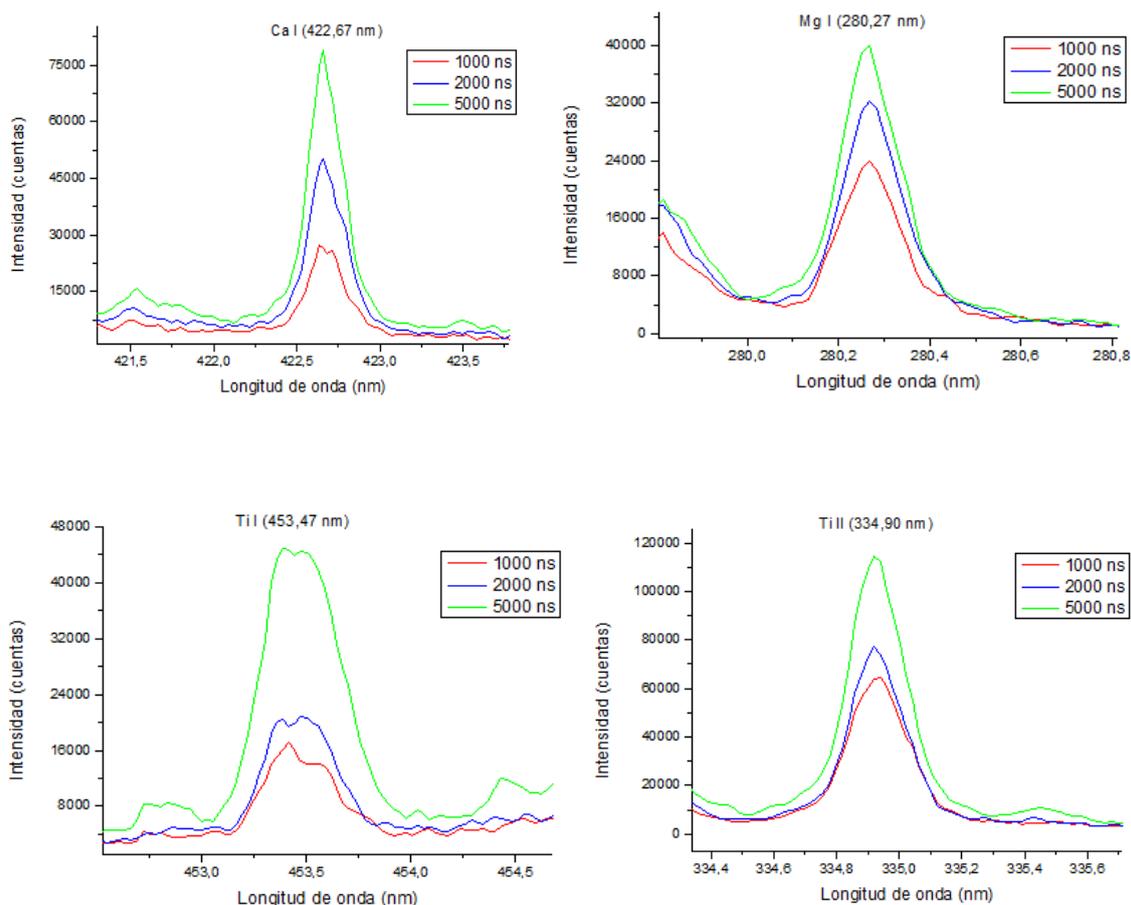


TABLA 4. Relación señal-ruido obtenida para distintos tiempos de medida

Tiempo de medida (ns)	Líneas espectrales (nm)							
	Ca I 422,67	Ca II 317,96	Mg II 280,27	Si I 288,15	Ar I 763,51	Ar I 772,45	Ti I 334,90	Ti II 453,47
1000	32,3	23,3	38,6	18,5	23,9	12,4	59,2	9,6
2000	50,8	27,5	85,6	35,2	29,5	22,6	47,6	34,0
5000	33,4	12,3	75,4	50,7	29,4	20,0	76,2	18,9

De la Tabla 4 puede extraerse que el tiempo que da una mejor SNR en la mayoría de los casos es 2000 ns.

En la Tabla 5 se encuentran los parámetros optimizados que se utilizan para realizar la determinación de suelos antárticos mediante LIBS-CL.

TABLA 5. Resumen de la optimización realizada

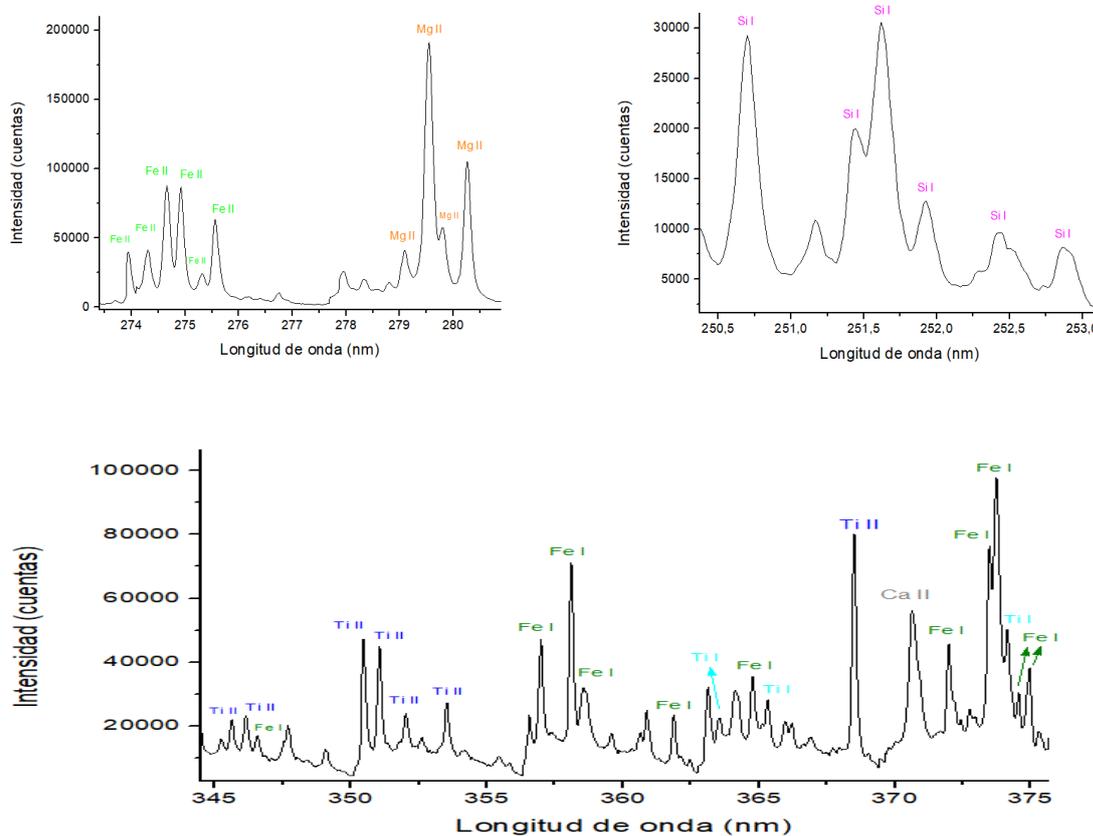
Energía del pulso	Distancia de la lente a la superficie	Tiempo de retraso de lectura	Tiempo de medida
45 mJ	6 cm	500 ns	2000 ns

3.2. Caracterización de muestra de suelo antártico mediante LIPS-CL

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.4.3 se obtuvieron los resultados de la caracterización de suelo antártico.

Identificación de líneas.- Los elementos procedentes de la muestra que se identificaron claramente fueron Fe, Ca, Si, Mg, Al, Ti, Na, K y O. Fe y Ti presentaban una gran cantidad de señales tanto de la especie excitada como de la ionizada. El Ca también fue un elemento rico en ese sentido. Mg presentó menos líneas. K, Na y O tienen muy pocas con una intensidad relativa que permita observarlas mediante LIBS y lo mismo pero en menor medida ocurrió con el Al, al que no se pudo encontrar ninguna transición que implicara al ion al igual que para K, Na y O. Por último el Si dio lugar a un número respetable de líneas de la especie excitada pero muy pocas de la ionizada. En la Figura 8 se muestra algún fragmento del espectro con las líneas identificadas, en el Anexo 6 se presentan el resto.

FIGURA 8. Fragmentos del espectro de la muestra



Además de los elementos nombrados, algunos de los cuales identificados en la figura 6, se encontraron indicios de la presencia de otros como C, Mn o Sr pero su concentración en la muestra debe ser tan baja que no es posible obtener señales claras de los mismos, se encontrarán muy próximos o por debajo del límite de detección, por lo que tampoco se puede confirmar su presencia y no se intentaron cuantificar.

En alguna ocasión se encontraron señales de una intensidad importante, no pueden considerarse ruido, que no se pudieron identificar ya que no pertenecían a ninguno de los elementos ya contrastados y no podían contribuir por una intensidad demasiado alta para la poca concentración que debería haber del mismo o por la ausencia de más señales a identificar un nuevo elemento. Este tipo de picos se suelen atribuir a especies moleculares complejas que se pueden formar durante el plasma.

Integración de los picos.- La forma en la que se lleva a cabo junto con ejemplos se expone el Anexo 6.

Cálculo de la densidad electrónica.- Da un valor de $2,46 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, valor acorde al criterio de Mc. Whither por lo que se puede decir que el plasma cumplía el LTE. En el Anexo 7 se muestra cómo se realiza.

Representación de Saha-Boltzman y cálculo de la temperatura.- Tal y como se ha explicado en el apartado 1.2.2 Calibración "Libre" y en el procedimiento, se hace una primera representación utilizando todas las líneas identificadas. Hecho de este modo aparece una buena cantidad de puntos en la representación que hacen que se modifique demasiado la pendiente de las rectas obtenidas ya que son puntos que no siguen la misma trayectoria o que no se encuentran en la misma zona que el resto para ese mismo elemento. Para eliminar puntos y así obtener pendientes más similares entre si para los distintos elementos y por lo tanto un valor de temperatura adecuado se siguen una serie de criterios³⁸:

Se excluyen las líneas que envuelven al *estado fundamental* y también para elementos de alta concentración, las líneas correspondientes a transiciones con el menor nivel de energía por debajo de 6000 cm^{-1} , pues esta clase de líneas suelen presentar una autoabsorción considerable.

No se toman las líneas con un *coeficiente de emisión espontánea* menor a $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ya que los correspondientes tiempos de emisión empiezan a ser comparables al tiempo asociado a las variaciones del plasma, se perdería la homogeneidad del mismo durante la medida.

Todas las líneas de emisión con *intensidad relativa muy elevada* se excluyen porque, como consecuencia de la integración espacial de las señales de emisión a lo largo de la ruta óptica, la población correspondiente se puede sobrestimar.

Tampoco se podrán utilizar las líneas que ofrezcan una *SNR muy baja*, las que sean muy anchas, las que engloben más de un estado del mismo elemento o las que sufran *interferencias espectrales*, es decir, que la línea en cuestión de un elemento coincida con la de otro y se sumen.

Por no cumplir alguna de estas condiciones se quitaron varias de las líneas que se habían identificado inicialmente, sobre todo de titanio, hierro y magnesio. Las líneas utilizadas

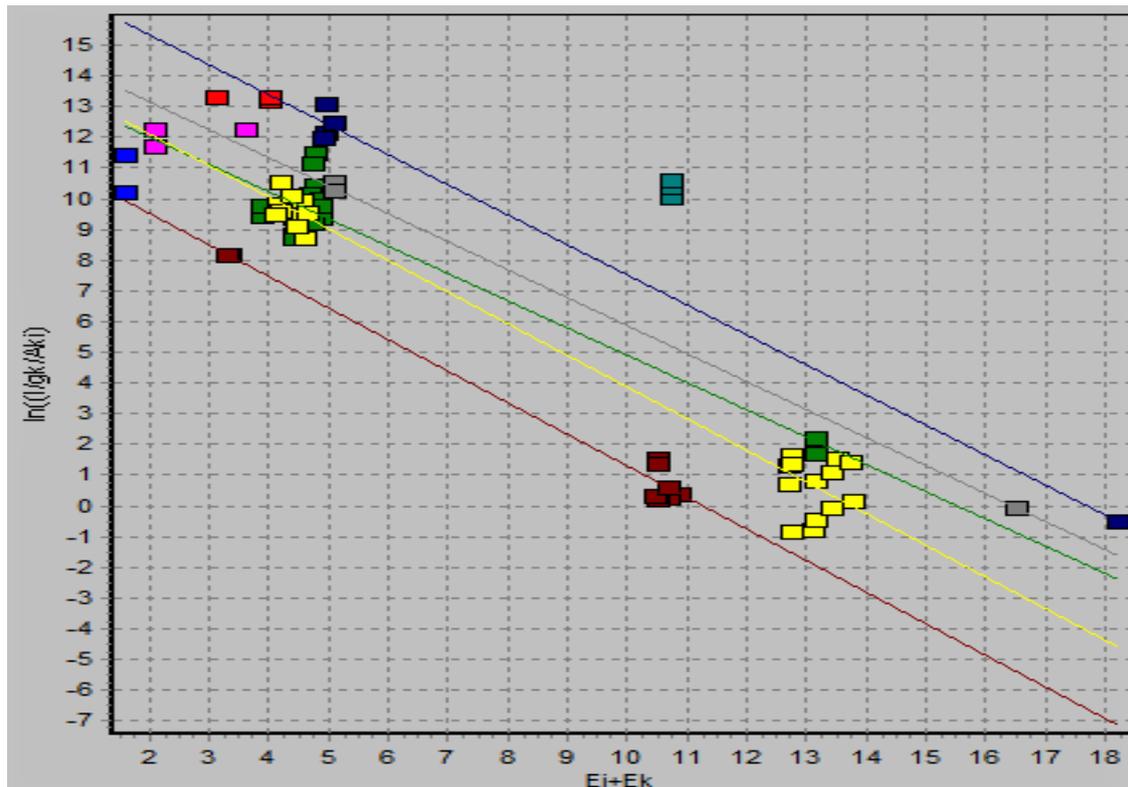
finalmente para la determinación de suelos antárticos mediante LIPS-CL se encuentran en la Tabla 6. En el Anexo 8 hay otra tabla que incluye el valor de los parámetros empleados de cada una de estas líneas para hacer la representación.

TABLA 6. Líneas espectrales utilizadas finalmente para realizar la Calibración “Libre”

Elemento	Estado del elemento	Número de líneas	Longitud de onda (nm)				
Al	Al I	3	308,20	309,28	394,41		
Ca	Ca I	13	428,95	430,73	431,80	443,45	526,23
			526,44	526,98	558,85	559,42	612,25
616,27			646,24	649,33			
	Ca II	3	315,90	317,96	370,62		
Fe	Fe I	12	299,44	356,99	361,87	373,47	374,54
			374,94	382,02	404,56	406,36	407,16
			432,55	440,44			
	Fe II	14	239,55	241,12	241,32	257,77	258,25
258,58			260,69	261,17	261,36	262,83	
271,42			273,92	274,30	298,48		
Mg	Mg I	2	517,29	518,37			
	Mg II	1	279,78				
Si	Si I	5	250,69	251,61	251,92	288,15	
			390,56				
	Si II	1	634,62				
Ti	Ti I	2	498,13	499,91			
	Ti II	8	316,84	321,69	336,10	337,25	337,99
338,37			349,12	444,34			
Na	Na I	3	588,95	589,56	819,55		
K	K I	2	766,48	769,88			
O	O I	3	777,12	777,33	777,71		

Con las líneas presentadas en la Tabla 6, su intensidad y todos sus parámetros establecidos, así como con el valor de densidad electrónica ya calculado de $2,46 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ se realiza la representación de Saha-Boltzman, reflejada en la Figura 9, a partir de la cual se obtendrá la temperatura de acuerdo a lo explicado en el apartado 1.2.2 Calibración “Libre” y en el procedimiento.

FIGURA 9. Representación de Saha-Boltzman



- Hierro
- Aluminio
- Silicio
- Calcio
- Titanio
- Magnesio
- Sodio
- Potasio
- Oxígeno

En la Figura 9 se muestran una serie de puntos que corresponden los de la derecha a las transiciones que involucran a los elementos ionizados y a la izquierda las que hacen lo propio con los neutros.

TABLA 7. Valores de T calculados a partir de las pendientes de las rectas de cada elemento (eV)

Fe	Ti	Si	Ca	Mg	Al	Na	K	O
0,9723	0,9740	1,0245	1,1229	1,0957	-	-	-	-

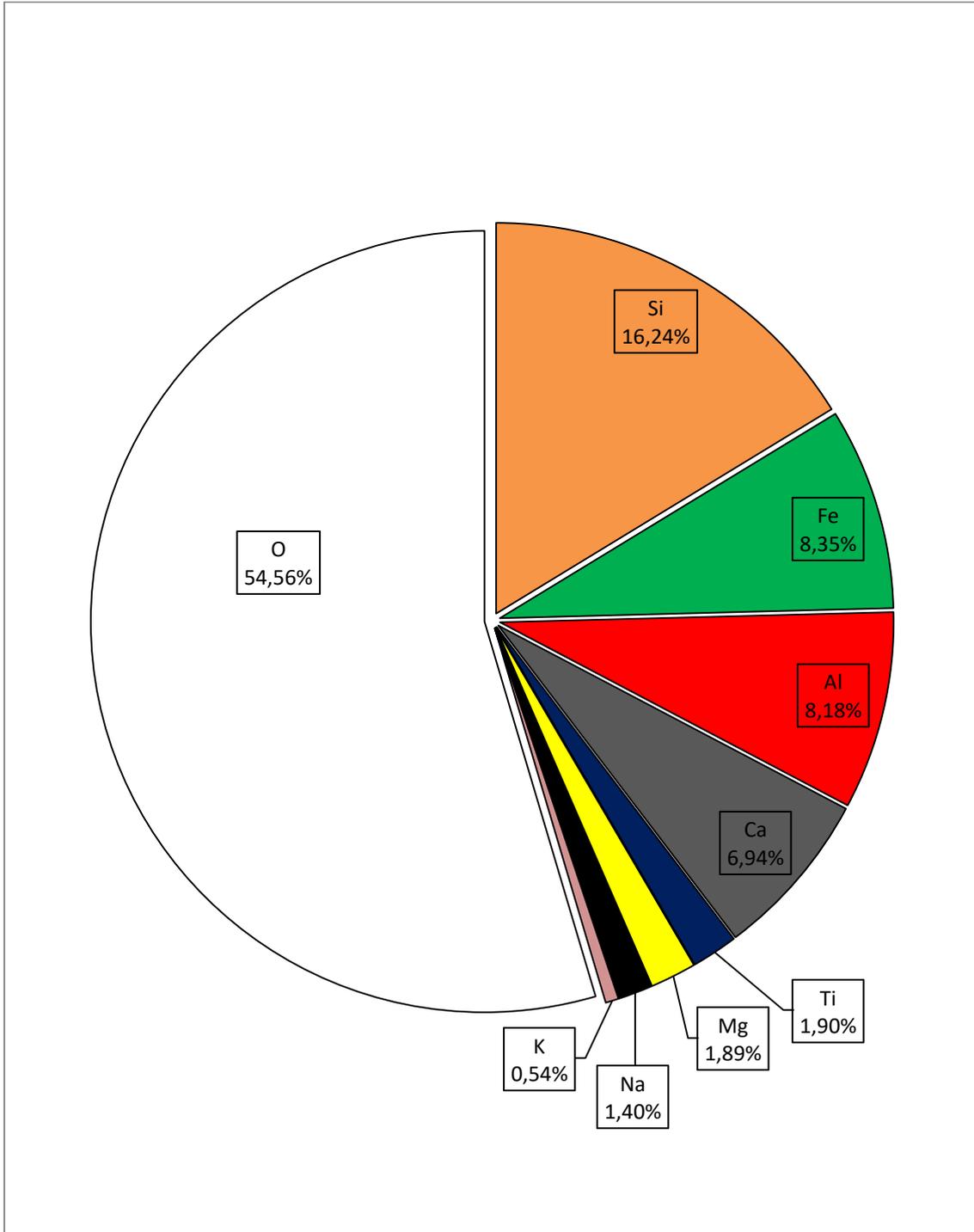
En la Tabla 7 se observa que los valores de temperatura obtenidos a partir de las líneas de Fe y de Ti son muy similares, las rectas que crean estos dos elementos tienen una pendiente muy parecida como se puede ver en la Figura 8. El hierro es el elemento que más líneas posee y el titanio también presenta una buena cantidad, entre los dos suman la mitad de todas las líneas utilizadas en la representación por lo que su peso dentro de la misma es muy elevado. Así que se desprecian las temperaturas que ofrecen los otros tres elementos y la temperatura del plasma finalmente se calcula como la media entre la que ofrece el Fe y la que ofrece el Ti.

TABLA 8. Valores obtenidos para los parámetros físicos del plasma

Densidad electrónica en el plasma	Temperatura del plasma
$2,46 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	11294 K

Resultados de composición para la muestra.- Con los valores de temperatura y de densidad electrónica expuestos en la Tabla 8 a partir de la representación de Saha-Boltzman presentada en la Figura 10 de acuerdo a las fórmulas descritas en el apartado de Calibración Libre se obtienen los resultados de composición elemental para la muestra de suelo antártico que se muestran en la Figura 10.

FIGURA 10. Resultados obtenidos para la muestra de suelo antártico. Porcentaje en masa.



3.3 Análisis comparativo de la muestra

Previamente la muestra de suelo antártico fue analizada mediante ICP-AES por miembros del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDÆA) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en Barcelona. Las especificaciones del análisis se encuentran en el Anexo 10 . Los datos de composición para la muestra de suelo antártico que obtuvieron se comparan con los obtenidos mediante LIBS-CL en este trabajo en la Tabla 9.

TABLA 9. Comparación de los resultados para la muestra de suelo antártico obtenidos mediante LIBS y mediante ICP-AES

Elemento (óxido)	LIBS- CL	ICP-AES
Al (Al ₂ O ₃)	8,18 (15,46)	8,94 (16,88)
Fe (Fe ₂ O ₃)	8,35 (11,94)	6,53 (9,34)
Ca (CaO)	6,94 (9,71)	6,28 (8,78)
Na (Na ₂ O)	1,40 (1,89)	3,27 (4,41)
Mg (MgO)	1,89 (3,15)	2,82 (4,68)
K (K ₂ O)	0,54 (0,65)	0,44 (0,53)
Ti (TiO ₂)	1,90 (3,17)	1,01 (1,69)
Si (SiO ₂)	16,24 (34,74)	24,75 (52,94)
O	54,56	45,56
P (P ₂ O ₅)	-	0,13 (0,30)
S (SO ₃)	-	0,01 (0,03)
Resto	-	0,25 (0,40)
Total	100 (80,71)	100 (100)

En la Tabla 9 se refleja por un lado el porcentaje en masa de los distintos elementos y por el otro el porcentaje en masa de los óxidos que forman esos elementos en el suelo que es en la forma en la que se suelen encontrar. En muestras geológicas es común expresar los resultados de composición en base a óxidos.

En dicha tabla se puede observar como las mayores diferencias entre el análisis CL-LIBS y el análisis por ICP se encuentran para el sodio y para el silicio donde LIBS da lugar a concentraciones bastante más bajas. En el primer caso es posible que se deba a que este elemento tan sólo presenta tres señales, dos de las cuales de una intensidad relativa muy elevada que además pertenecen al estado fundamental, por lo que la probabilidad de que estas líneas sufran procesos de autoabsorción es considerable. En el caso del silicio lo que puede ocurrir es que al formar parte de la matriz o ser el componente mayoritario de la misma las señales del elemento estén saturadas y por lo tanto no lleguen a dar la intensidad que deberían. Por otro lado se puede observar que la cantidad de oxígeno es mayor, si se calcula el porcentaje de oxígeno que está formando óxidos sale que es el 35,26 y hay un total de 54,56 % en la muestra, es decir un 19,3% de la masa de la muestra correspondería a oxígeno que no está formando óxidos según los resultados obtenidos mediante LIBS. Es complicado que una contribución tan grande sea debida a los óxidos no detectados de elementos traza pues en el análisis mediante ICP se encuentra que estos no llegan ni a un 1% del total. Es posible que parte de ese exceso de oxígeno se deba a la presencia de algo de humedad en la muestra o a

que el argón no haya sido capaz de desplazar completamente el oxígeno del aire, pero lo más probable es que ese amplio exceso se deba a la subestimación del silicio. El porcentaje de más que correspondería al silicio es absorbido en gran medida por el oxígeno por ser el otro gran mayoritario. La suma de todos los óxidos determinados mediante LIBS dan lugar tan solo al 80,71%, es lógico pensar que lo que falta para llegar a ese 100% es mayoritariamente la sílice que no se ha detectado, pues esa diferencia coincide prácticamente con la cantidad de SiO₂ que falta para igualar la obtenida mediante el análisis de referencia, además de que como se ha dicho hay oxígeno en exceso que debería estar formando parte de sílice.

Para el resto de elementos y óxidos CL-LIBS sostiene resultados adecuados y cercanos a los obtenidos mediante ICP-AES.

Conclusiones

De acuerdo con los objetivos propuestos y los resultados obtenidos se obtienen las siguientes conclusiones generales:

1. En este trabajo se ha utilizado el sistema: *LIPS con espectrómetro Echelle e iCCD*, con cámara de muestra, donde se han optimizado los siguientes parámetros instrumentales, de acuerdo a la relación señal/ruido más favorable: energía del pulso láser, distancia de la lente a la superficie, tiempo de retraso o “*delay*” y tiempo de integración.

Los resultados óptimos han sido:

Energía del pulso	Distancia de la lente a la superficie	Tiempo de retraso de lectura	Tiempo de medida
45 mJ	6 cm	500 ns	2000 ns

2. Se han caracterizado las líneas espectrales de los suelos antárticos utilizando la base de datos NIST, las líneas para cada uno de los elementos son:

Elemento	Estado del elemento	Número de líneas	Longitud de onda (nm)						
Al	Al I	3	308,20	309,28	394,41				
Ca	Ca I	13	428,95	430,73	431,80	443,45	526,23		
			526,44	526,98	558,85	559,42	612,25		
616,27			646,24	649,33					
	Ca II	3	315,90	317,96	370,62				
Fe	Fe I	12	299,44	356,99	361,87	373,47	374,54		
			374,94	382,02	404,56	406,36	407,16		
			432,55	440,44					
	Fe II	14	239,55	241,12	241,32	257,77	258,25		
258,58			260,69	261,17	261,36	262,83			
271,42			273,92	274,30	298,48				
Mg	Mg I	2	517,29	518,37					
	Mg II	1	279,78						
Si	Si I	5	250,69	251,61	251,92	288,15			
			390,56						
	Si II	1	634,62						
Ti	Ti I	2	498,13	499,91					
	Ti II	8	316,84	321,69	336,10	337,25	337,99		
338,37			349,12	444,34					
Na	Na I	3	588,95	589,56	819,55				
K	K I	2	766,48	769,88					
O	O I	3	777,12	777,33	777,71				

3. Se han obtenido todos los datos necesarios para aplicar correctamente la calibración libre CL, siendo los resultados:

Si (16,24%) Fe (8,35%) Al (8,18%) Ca (6,94%) Ti (1,90%) Mg (1,89%)

Na (1,40%) K (0,54%)

4. Se ha demostrado la aplicabilidad de la metodología aplicada en una muestra real de suelo antártico, obteniendo un resultado próximo al proporcionado por el laboratorio medioambiental del CSIC en Barcelona.

Referencias

1. Musazzi, S.; Perini, U. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, s.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 59-61.
2. Harmon, R. S.; Russo, R. E.; Hark, R.R. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochim. Acta, Part B.* **2013**, 87, 11–26; DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.017
3. McMillan, N. J.; Rees, S.; Kochelek, K.; McManus, C. Geological Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Geostan. Geoanal. Res.* **2014**, 38(3), 329-343; DOI: 10.1111/i.1751-908X.2014.00308.x
4. Pasquini, C.; Cortez, J.; Silva, L. M. C.; Gonzaga, F. B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18(3), 463-512.
5. J.P. Cid Velasco, Evolución y dinámica de plasmas inducidos por láser, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
6. R.J Lasheras. Caracterización y cuantificación de materiales mediante espectrometría de plasmas inducidos por láser. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2007.
7. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. Principios de análisis instrumental, sexta edición.; Cervantes, S., Eds.; Cengage Learning: México, D.F.; 2008, 164-215.
8. Musazzi, S.; Perini, U. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, s.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 61-86.
9. Cremers, D. A.; Chinni, R.C.; Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Capabilities and Limitations. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2009**, 44, 457–506; DOI: 10.1080/05704920903058755
10. Clegg, S.M.; Sklute, E.; Dyar, M.D.; Barefield, J.E.; Wiens R.C. Multivariate Analysis of Remote LIBS Spectra Using Partial Least Squares, Principal Component Analyses, and Related Techniques. *Spectrochim. Acta, Part B.* **2009**, 64, 79–88, DOI: 10.1016/j.sab.2008.10.045
11. Jantzi, S.C.; Motto-Ros, V.; Trichard, F.; Markushin, Y.; Melikechi, N.; De Giacomo, A. Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta, Part B.* **2016**, 115, 52–63.
12. Sallé, B.; Lacour, J. L.; Mauchien, P.; Fichet, P.; Maurice, S.; Manhè, G. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. *Spectrochim. Acta, Part B.* **2006**, 61, 301–313; DOI: 10.1016/j.sab.2006.02.003
13. Lasheras, R. J.; Bello-Gálvez, C.; Anzano, J. M. Quantitative analysis of oxide materials by laser-induced breakdown spectroscopy with argon as an internal standard. *Spectrochim. Acta, Part B.* **2013**, 82, 65 – 70; DOI: 10.1016/j.sab.2013.01.005
14. Herrera, K.; Tognoni, E.; Smith, B.W.; Omenetto, N.; Winefordner, J.D. Semiquantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations. *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 24, 413–425; DOI: 10.1039/b820493d

15. Tognoni, E.; Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Palleschi, V. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. *Spectrochim. Acta, Part B.* **2010**, *65*, 1–14; DOI: 10.1016/j.sab.2009.11.006
16. Praher, B.; Palleschi, V.; Viskup, R.; Heitz, J.; Pedarnig, J.D. Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials, *Spectrochim. Acta, Part B.* **2010**, *65*, 671–679; DOI: 10.1016/j.sab.2010.03.010
17. Anglos, D.; Detalle, V. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, S.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 531-549.
18. Hark, R.R.; East, L.J. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, S.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 377-413.
19. Rehse, S.J. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, S.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 457-484.
20. Diwakar, P.K. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, S.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 227-255.
21. Legnaioli, S.; Lorenzetti, G.; Pardini, L. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, S.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 169-191.
22. Cremers, D.A. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, S.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 257-283.
23. Paules, D.; Hamida, S.; Lasheras, R.J.; Escudero, M.; Benouali, D.; Cáceres, J.O.; Anzano, J. Characterization of natural and treated diatomite by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Microchem. J.* **2018**, *137*, 1–7; DOI: 10.1016/j.microc.2017.09.020
24. Moncayo, S.; Manzoor, S.; Rosales, J.D.; Anzano, J.; Cáceres, J.O. Qualitative and quantitative analysis of milk for the detection of adulteration by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Food Chem.* **2017**.
25. Moncayo, S.; Rosales, J. D.; Izquierdo-Hornillos, R.; Anzano, J.; Cáceres, J. O. Classification of red wine based on its protected designation of origin (PDO) using Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Talanta.* **2016**, *158*, 185 – 191; DOI: 10.1016/j.talanta.2016.05.059
26. Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J. A.; Milori, D. M. B. P.; Ferreira, E. J.; Anzano, J. M. Laser-induced breakdown spectroscopy: Extending its application to soil pH measurements, *Spectrochim. Acta, Part B.* **2015**, *110*, 96 – 99; DOI: 10.1016/j.sab.2015.06.002
27. Anzano, J.M.; Cajal, J.; Lasheras, R.J.; Escudero, M.; Canudo, I.; Laguna, M.; Anwar, J. Determination of lanthanides in fossil samples using laser induced breakdown spectroscopy. *J. Chem. Soc. Pak.* **2017**, *39*, 516 - 523.
28. Lasheras, R.J.; Anzano, J.; Escudero, M.; Cáceres, J. Quantitative Analysis of Roman Archeological Ceramics by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Anal. Lett.* **2017**, *50*(8), 1325 – 1334; DOI: 10.1080/00032719.2016.1217000

29. Anzano, J.; Bonilla, B.; Montull-Ibor, B.; Casas-Gonzalez, J. Rapid Characterization of Analgesic Pills by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Med. Chem. Res.* **2009**, 18(8), 656 - 664.
30. Anzano, J.; Lasheras, R. Strategies for the Identification of Urinary Calculus by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Talanta*. **2009**, 79, 352 – 360; DOI: 10.1016/j.talanta.2009.03.065
31. Lasheras, R. J.; Bello-Gálvez, C.; Anzano, J. Identification of polymers by libs using methods of correlation and normalized coordinates. *Polym. Test.* **2010**, 29, 1057 - 1064.
32. Gaspar, E. Caracterización de materia mineral en aerosoles atmosféricos mediante espectroscopía de descomposición inducida por láser. Postgrado de iniciación a la investigación, Universidad de Zaragoza, 2012.
33. Godal, M.A.; Dastageer, M.A. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, s.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 293-306
34. Díaz, D.M.; Gabriele, N.A.; Garcimuño, M.; D'Angelo, C.A.; Bertucelli, G.; Bertucelli, D. Analysis of Minerals and Rocks by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrosc. Lett.* **2011**, 44, 399–411; DOI: 10.1080/00387010.2011.573048
35. Wright, N.A.; Williams, P.L.; Mineral Resources of Antarctica; Geological Survey Circular 705, U.S. Department of the Interior, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1974.
36. Anabitarte, F.; Cobo, V.; Lopez-Higuera, J.M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges, *ISRN Spectrosc.* **2012**; DOI: 10.5402/2012/285240
37. Anzano, J. Proyecto Docente e Investigador, 2017, Zaragoza
38. De Giacomo, A.; Dell'Aglio, M.; De Pascale, O.; Longo, S.; Capitelli, M. Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites. *Spectrochim. Acta, Part B.* **2007**, 62, 1606–1611; DOI: 10.1016/j.sab.2007.10.004

6. Anexos

Anexo 1. Patente del método LIPS-CL



US006657721B1

(12) **United States Patent**
Palleschi et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,657,721 B1**
 (45) **Date of Patent:** **Dec. 2, 2003**

(54) **METHOD FOR QUANTITATIVE ANALYSIS OF ATOMIC COMPONENTS OF MATERIALS BY LIBS SPECTROSCOPY MEASUREMENTS**

(75) Inventors: **Vincenzo Palleschi, Pisa (IT); Elisabeth Tognoni, Pisa (IT); Alessandro Ciucci, Livorno (IT); Simone Rastelli, Massa e Cozzile (IT)**

(73) Assignee: **Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Rome (IT)**

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **09/646,608**

(22) PCT Filed: **Mar. 18, 1999**

(86) PCT No.: **PCT/EP99/01842**

§ 371 (c)(1), (2), (4) Date: **Sep. 20, 2000**

(87) PCT Pub. No.: **WO99/49301**

PCT Pub. Date: **Sep. 30, 1999**

(Under 37 CFR 1.47)

(30) **Foreign Application Priority Data**

Mar. 20, 1998 (IT) P198A0023

(51) **Int. Cl.**⁷ **G01N 21/63; G01N 21/71**

(52) **U.S. Cl.** **356/318**

(58) **Field of Search** 356/317, 318

(56) **References Cited**

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

WO WO 97/15811 A 5/1997

OTHER PUBLICATIONS

Goodard B J: "Materials analysis using laser-based spectroscopic techniques" Transactions of the Institute of Measurement and Control, 1991, UK, vol. 13, No. 3, pp. 128-139.

Song K et al: "Applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry" Applied Spectroscopy Reviews, vol. 32, No. 3, Aug. 1997, pp. 183-235.

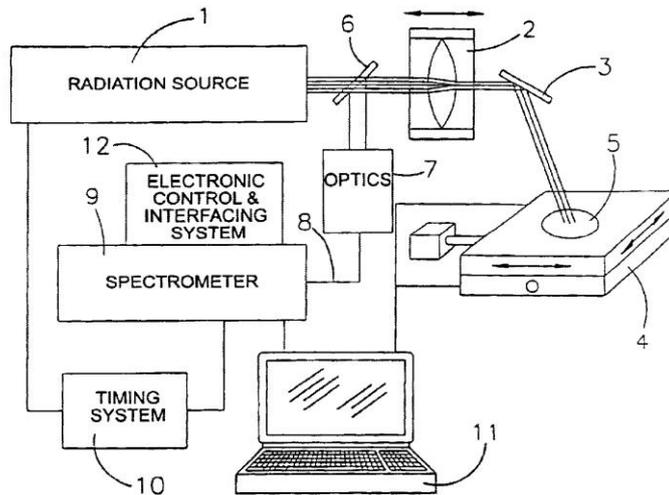
Primary Examiner—F. L. Evans

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Nixon & Vanderhye, P.C.

(57) **ABSTRACT**

A method based on the LIBS technique is described, which allows to determine, without calibration of the measurement system, the concentration of atomic components in solid, liquid and aerial samples. The method comprises: (a) obtaining the plasma temperature (T) of at least one species of the emitted radiation; (b) determining the partition function U (T) of each species of the emitted radiation at the plasma temperature; (c) calculating the concentration value of each species once deducted an experimental factor (F); (d) calculating the concentration value of each non-individuated species by Saha equation; (e) calculating the concentration of atomic components as sum of the corresponding species concentrations; (f) measurement of the concentration of components by eliminating the experimental factor through normalization.

15 Claims, 4 Drawing Sheets



Isla Decepción dentro de las Islas Sheatland del Sur



Mapa político de la Antártida. Islas Seathland del Sur señaladas en rojo.



Imágenes de la Isla Decepción



Base Gabriel de Castilla



Muestra de suelo en los botes



Toma de muestra en Isla Decepción campaña 2016/17

Anexo 3. Cálculo de la relación señal-ruido (SNR)

El ruido promedio se calcula realizando el cociente entre el ruido de la ventana espectral y “n”, el número de puntos escogidos de la misma.

$$Ruido\ promedio = \frac{Suma\ de\ ruido}{n}$$

Ec.1. Cálculo de ruido promedio.

A continuación se realiza la corrección de la línea de emisión de interés restando a la altura de la línea de emisión el ruido promedio calculado en la ecuación anterior.

$$Señal\ corregida = Altura\ de\ la\ señal - Ruido\ promedio$$

Ec.2. Cálculo de la señal corregida.

Seguidamente se localizan los valores de ruido máximo y ruido mínimo a la derecha y a la izquierda de la línea de interés y se calcula el ruido a la derecha y a la izquierda tal y como se indica en la siguiente expresión:

$$Ruido\ derecha\ o\ izquierda = Ruido\ máximo - Ruido\ mínimo$$

Ec.3. Cálculo del ruido a la derecha y a la izquierda del pico

Posteriormente se hace el promedio entre el ruido a la derecha y a la izquierda del pico de interés.

$$Ruido = \frac{Ruido\ a\ la\ derecha + Ruido\ a\ la\ izquierda}{2}$$

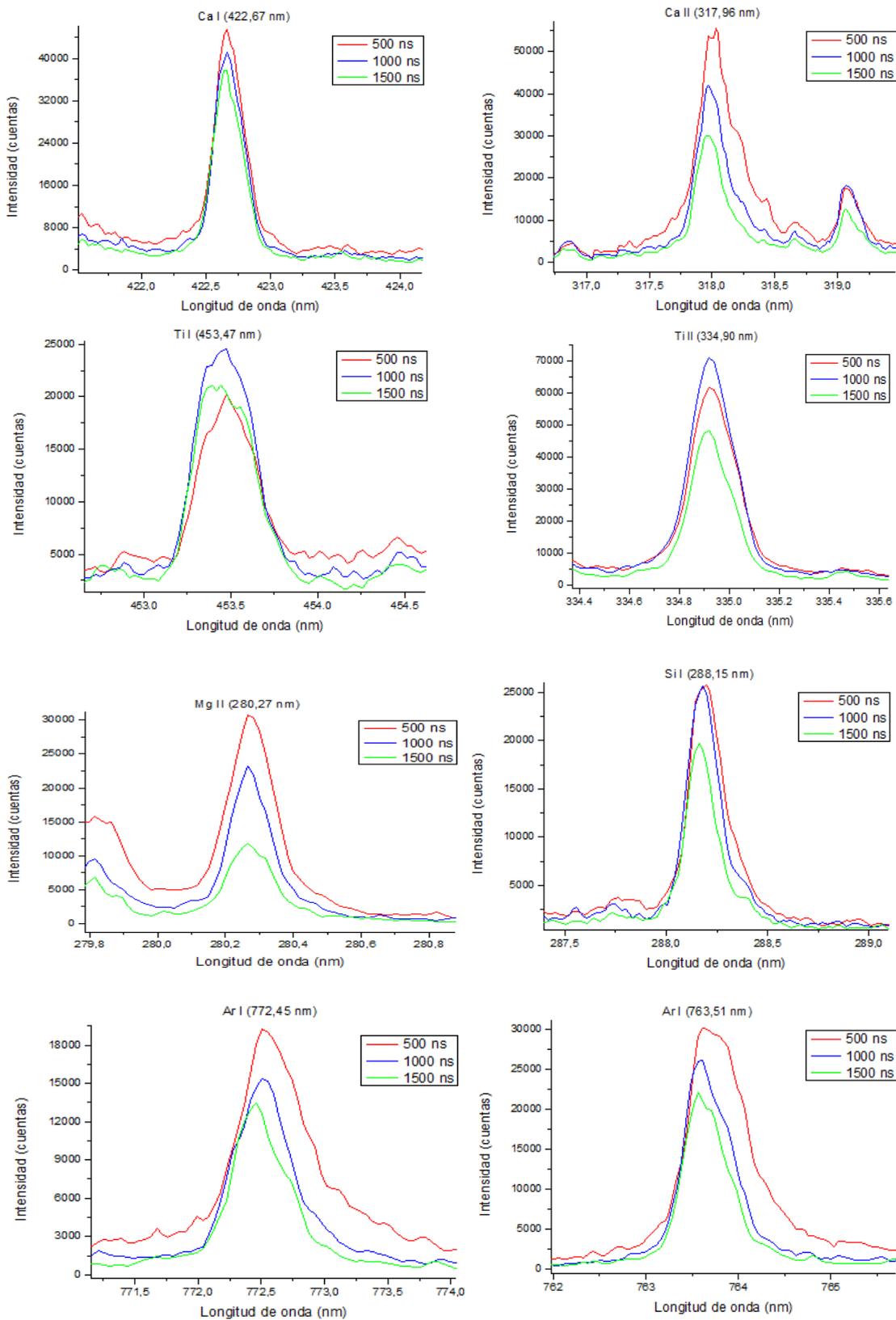
Ec.4. Cálculo del ruido que rodea a la señal

Finalmente se calcula la relación señal-ruido para la línea de interés como:

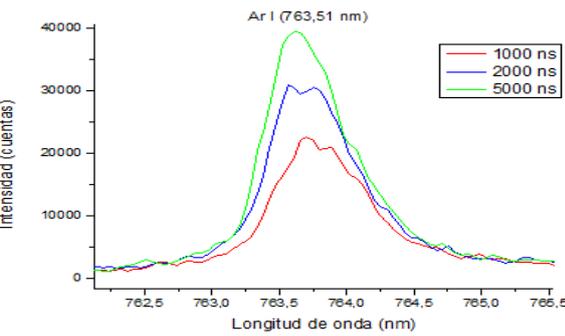
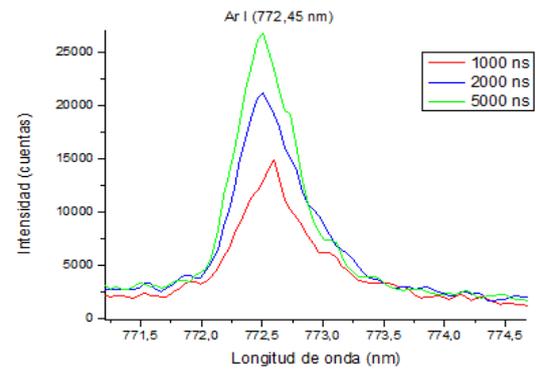
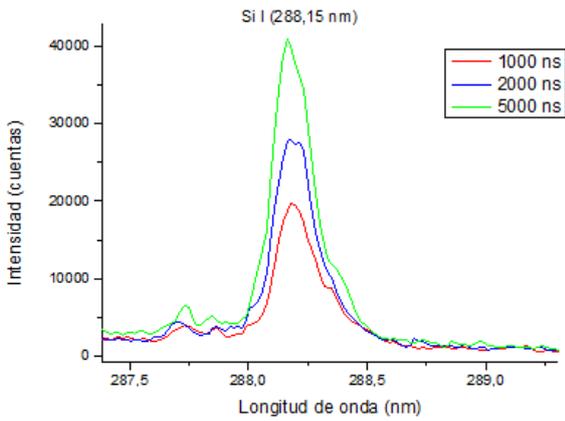
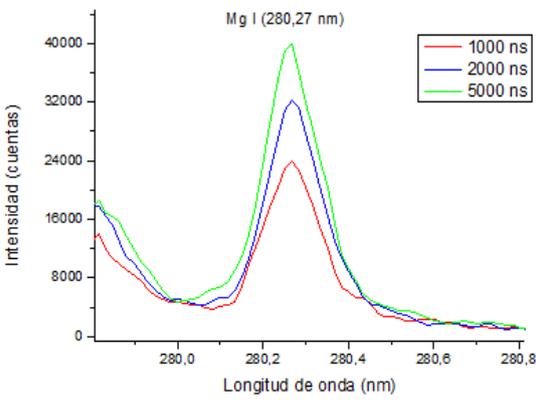
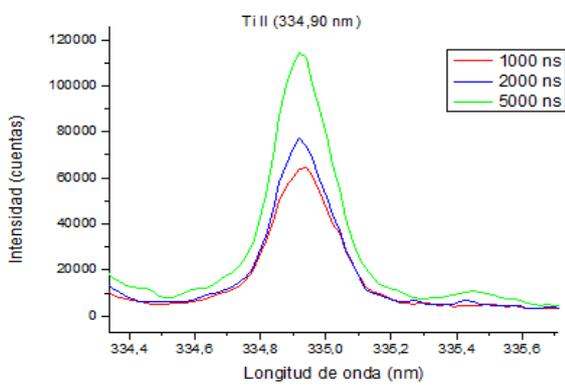
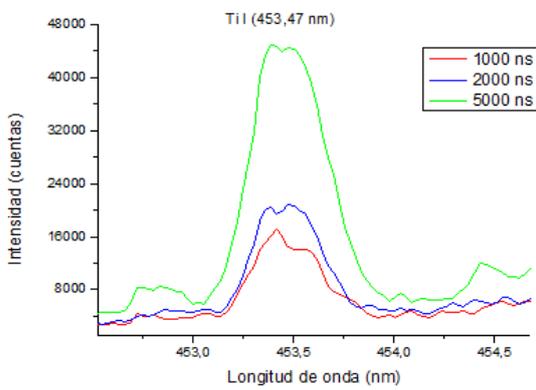
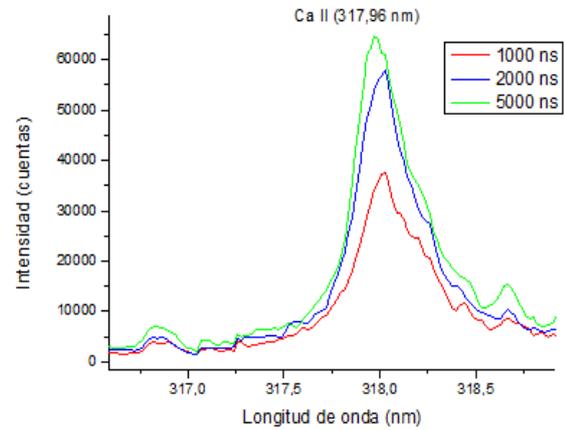
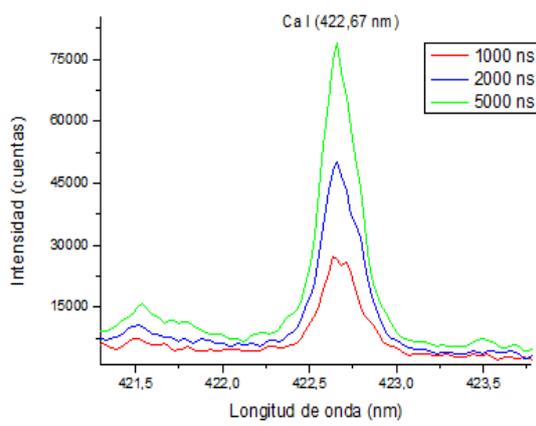
$$Relación\ señal - ruido\ (SNR) = \frac{Señal\ promedio}{Ruido}$$

Ec.5. Cálculo de la relación señal-ruido

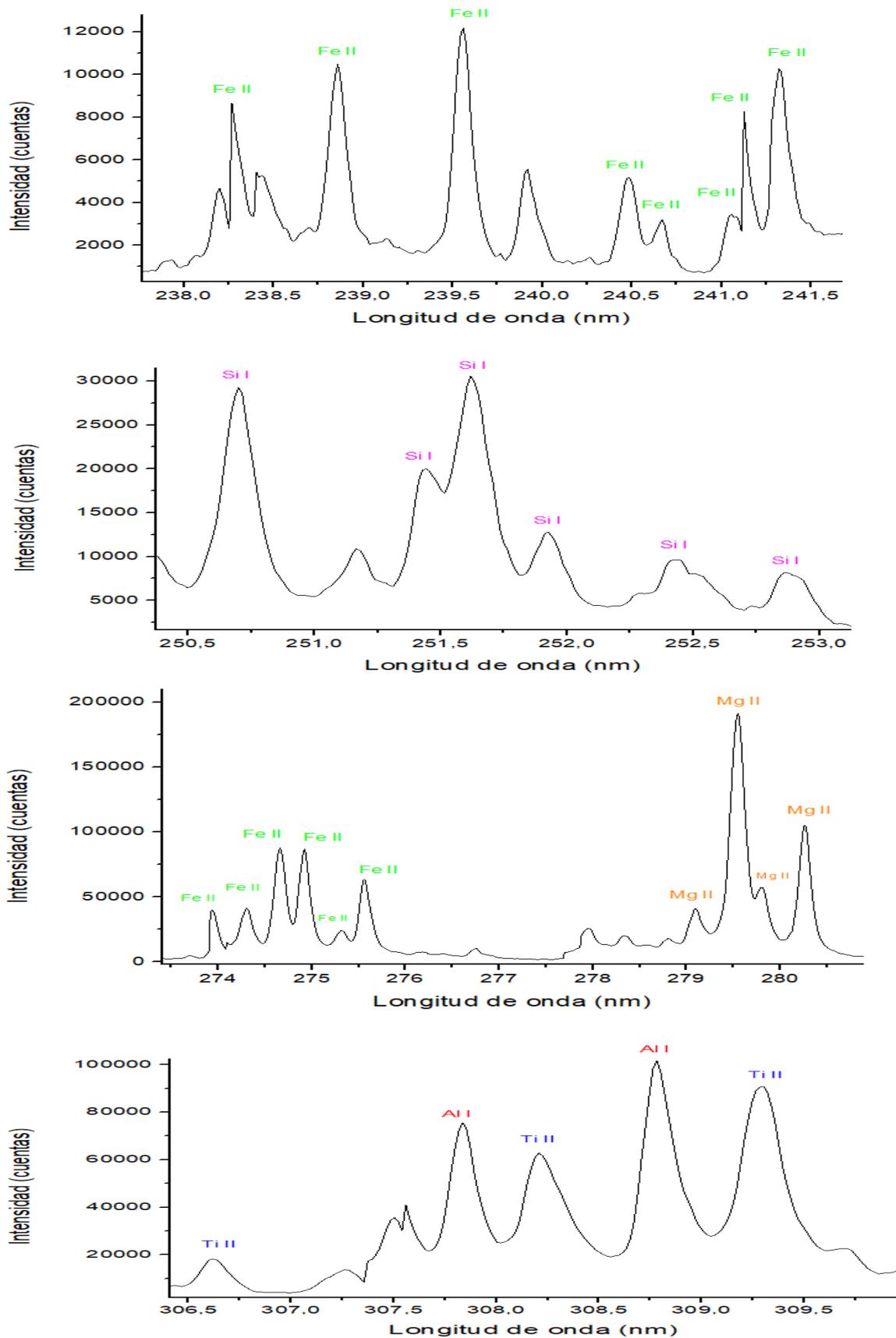
Anexo 4. Comparación entre señales para distintos tiempos de retraso de medida

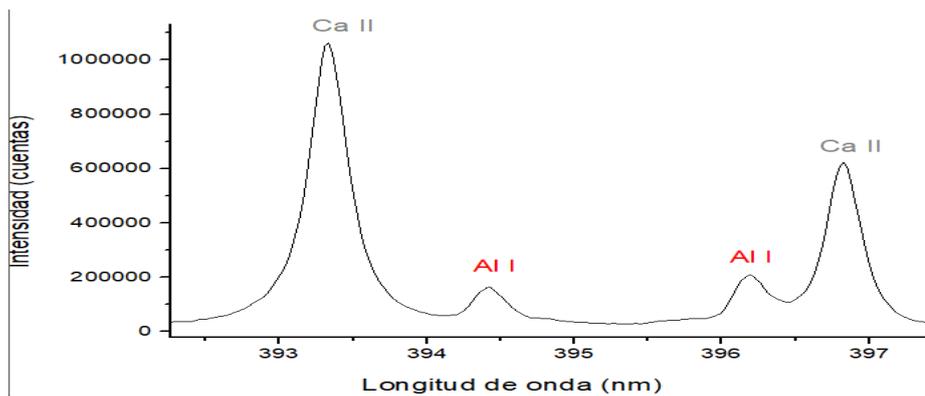
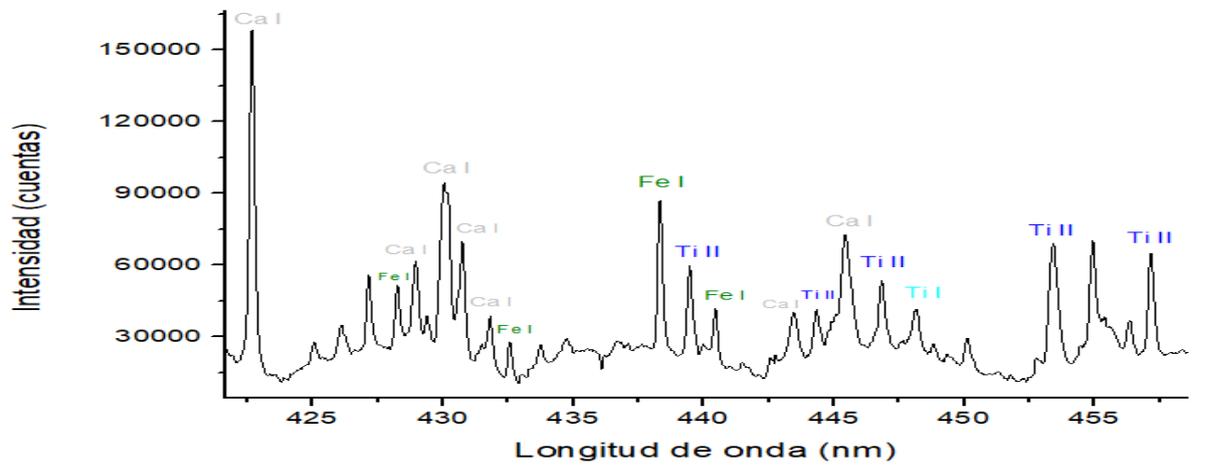
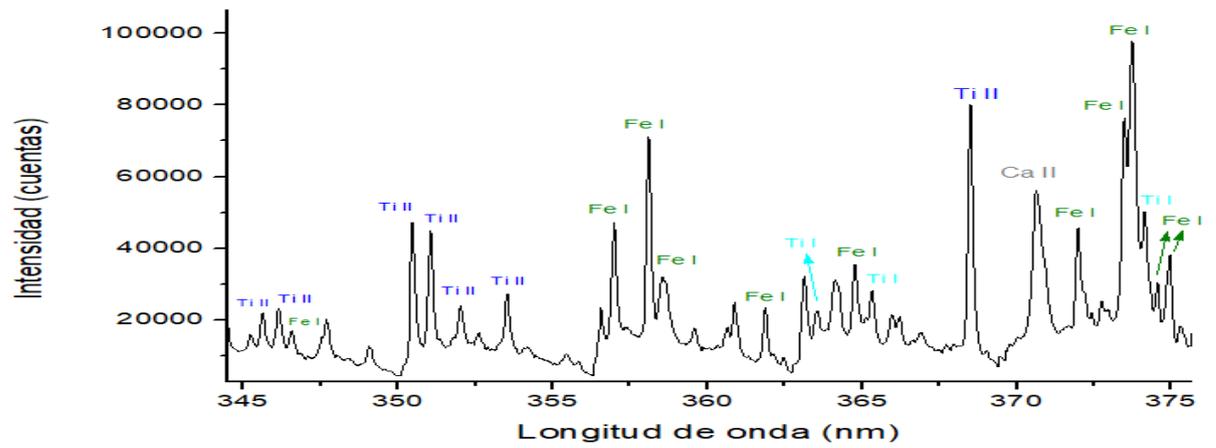
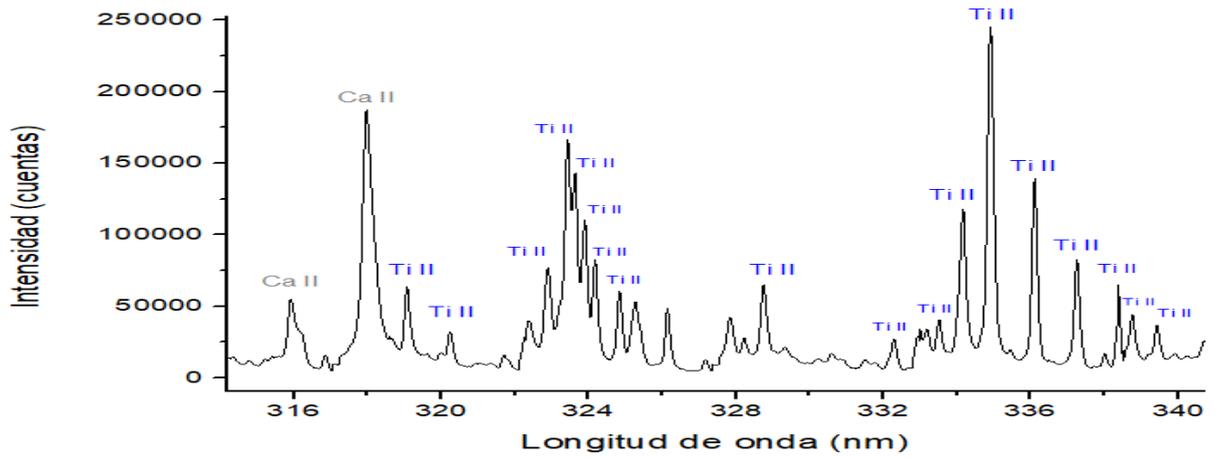


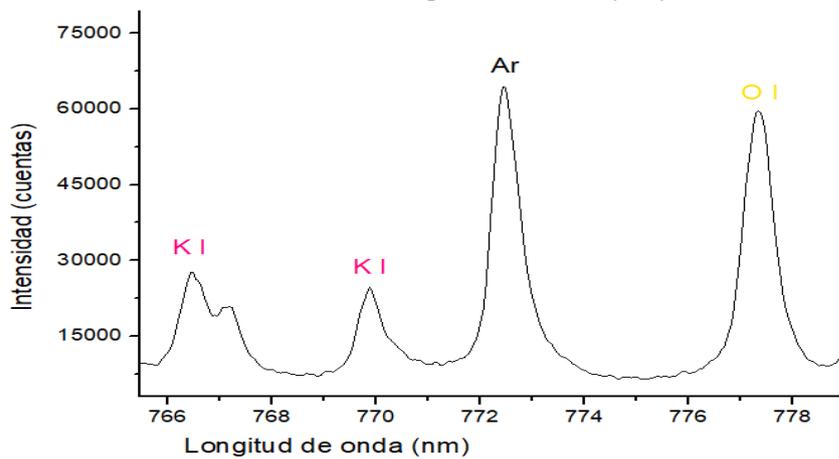
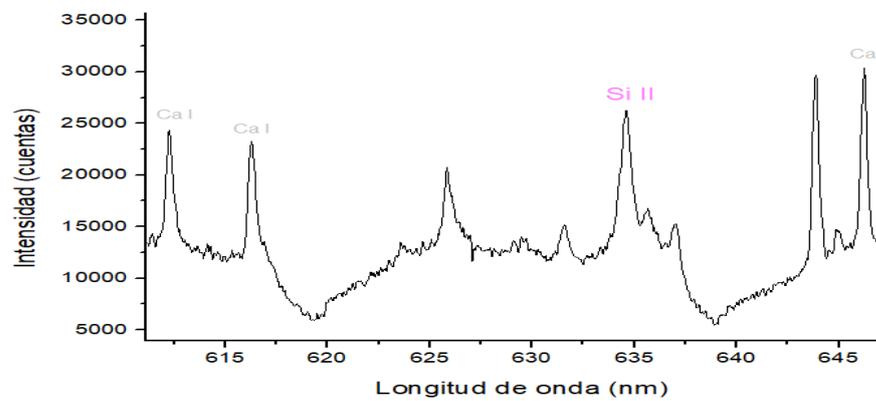
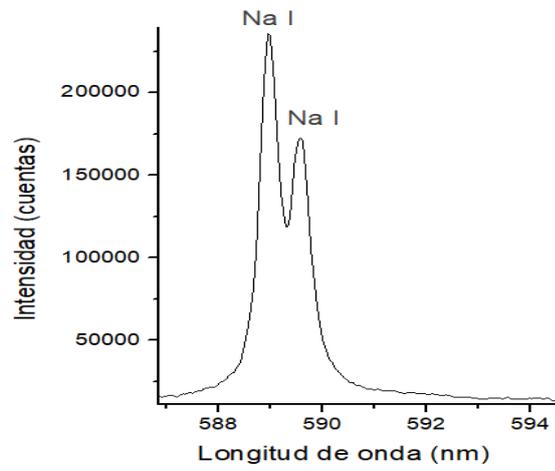
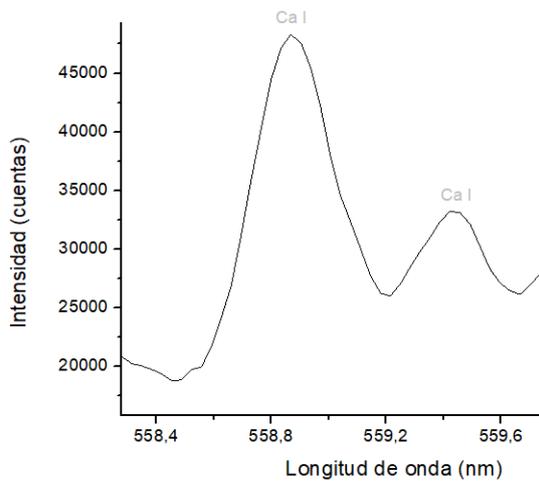
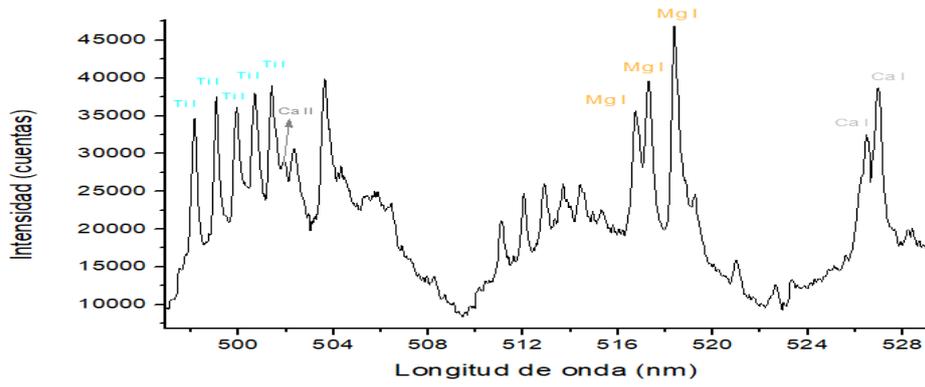
Anexo 5. Comparación entre señales para distintos tiempos de medida



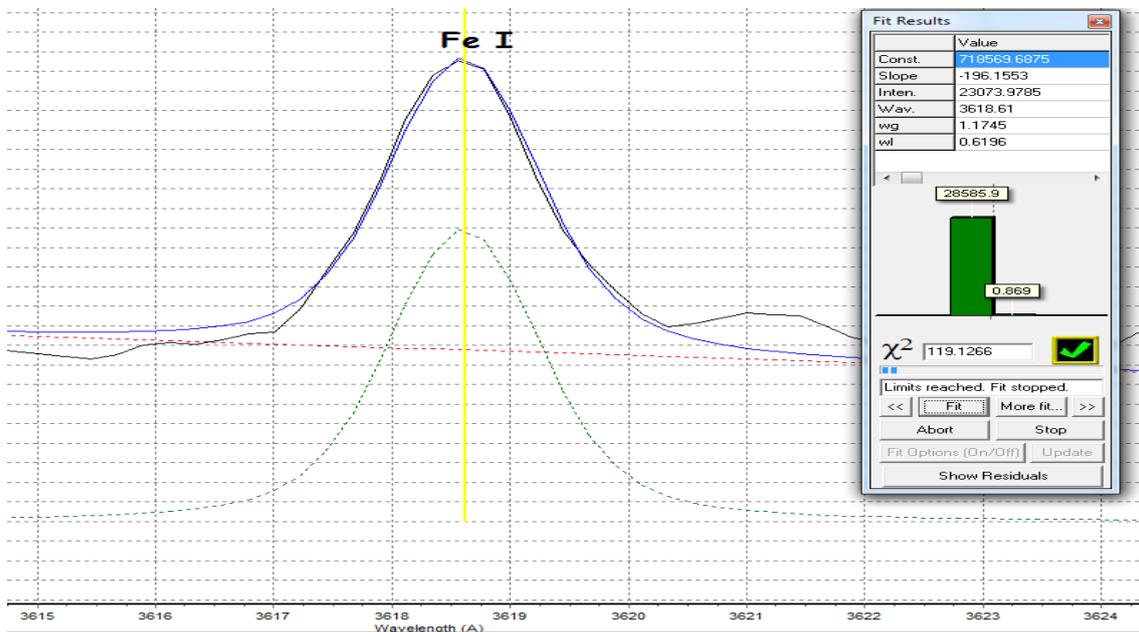
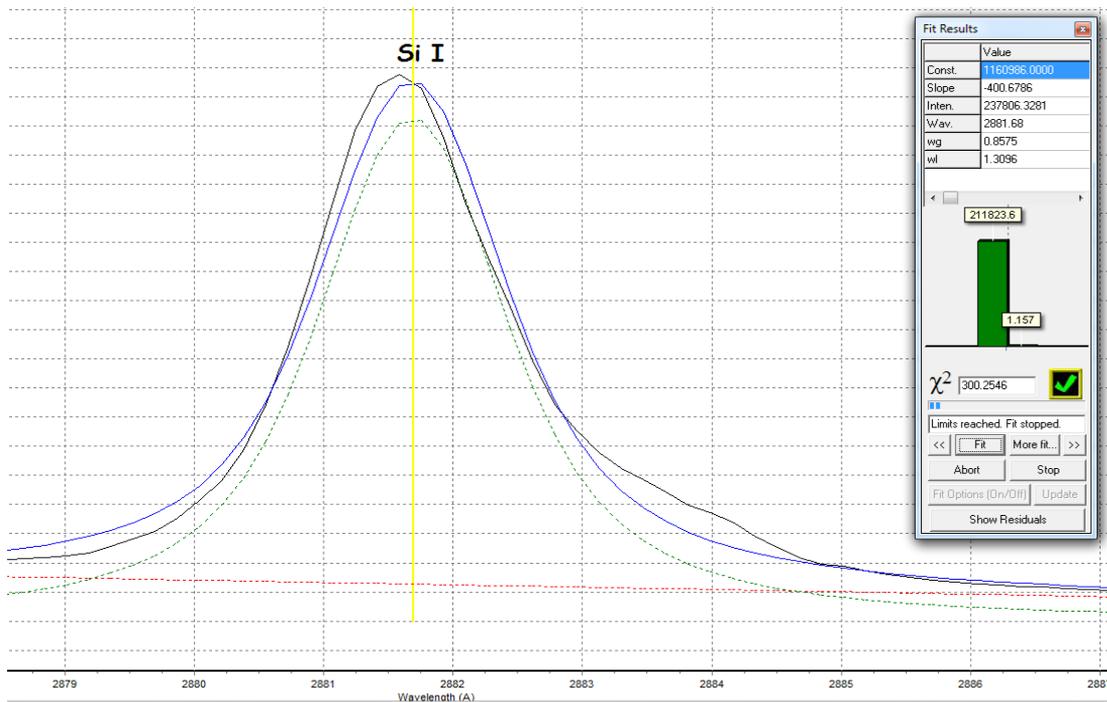
Anexo 6. Fragmentos del espectro de la muestra con señales identificadas



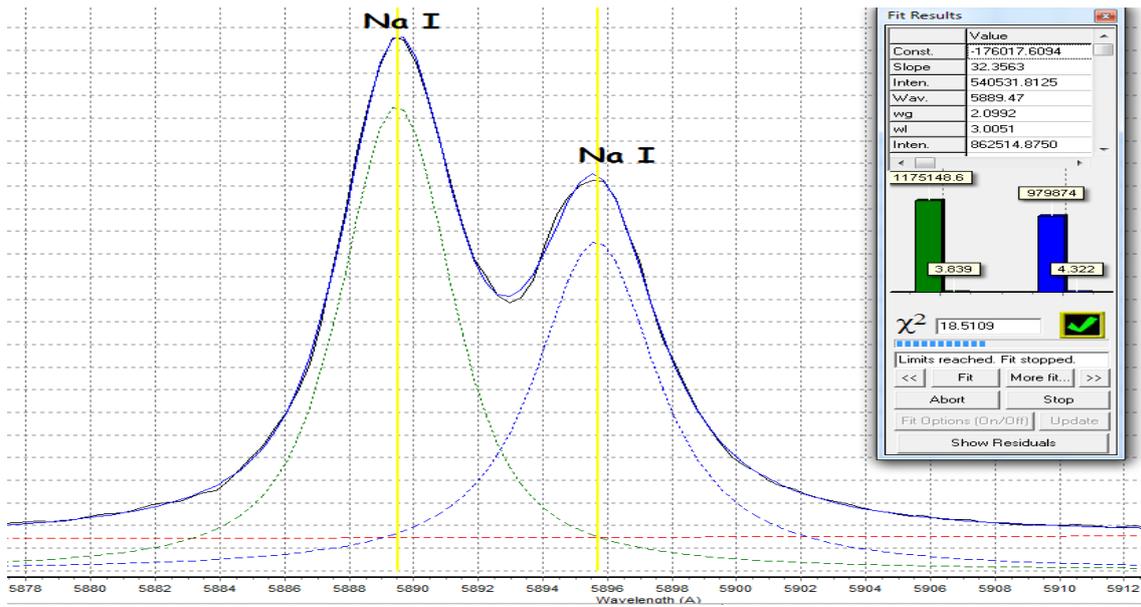




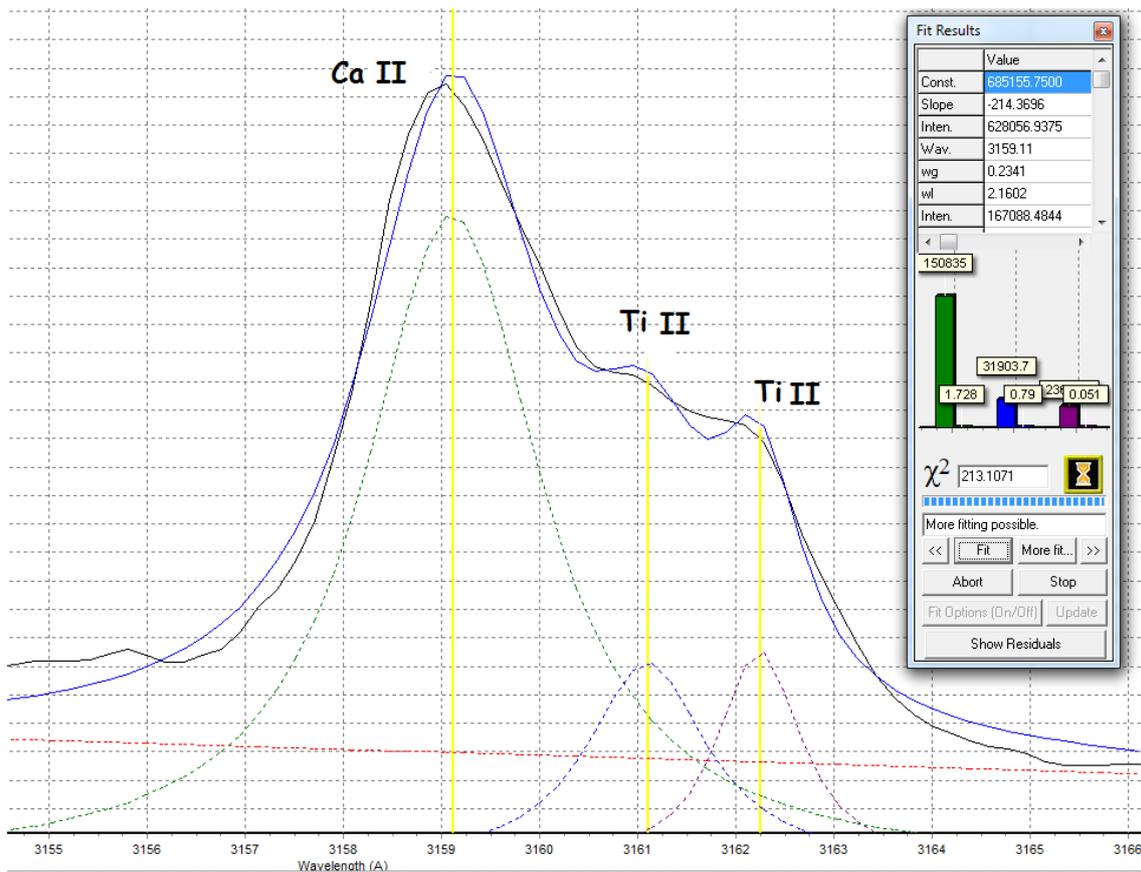
Anexo 7. Integración de los picos



Hay que conseguir coger bien la señal desplazándose a lo largo de la línea base, acercando u alejando el pico. La línea roja debe marcar correctamente la línea base del pico y la verde ajustarse a su altura y forma lo máximo posible. El primer ejemplo sería el de una señal integrada de manera precisa, el segundo de una mala integración, que habría que repetir.

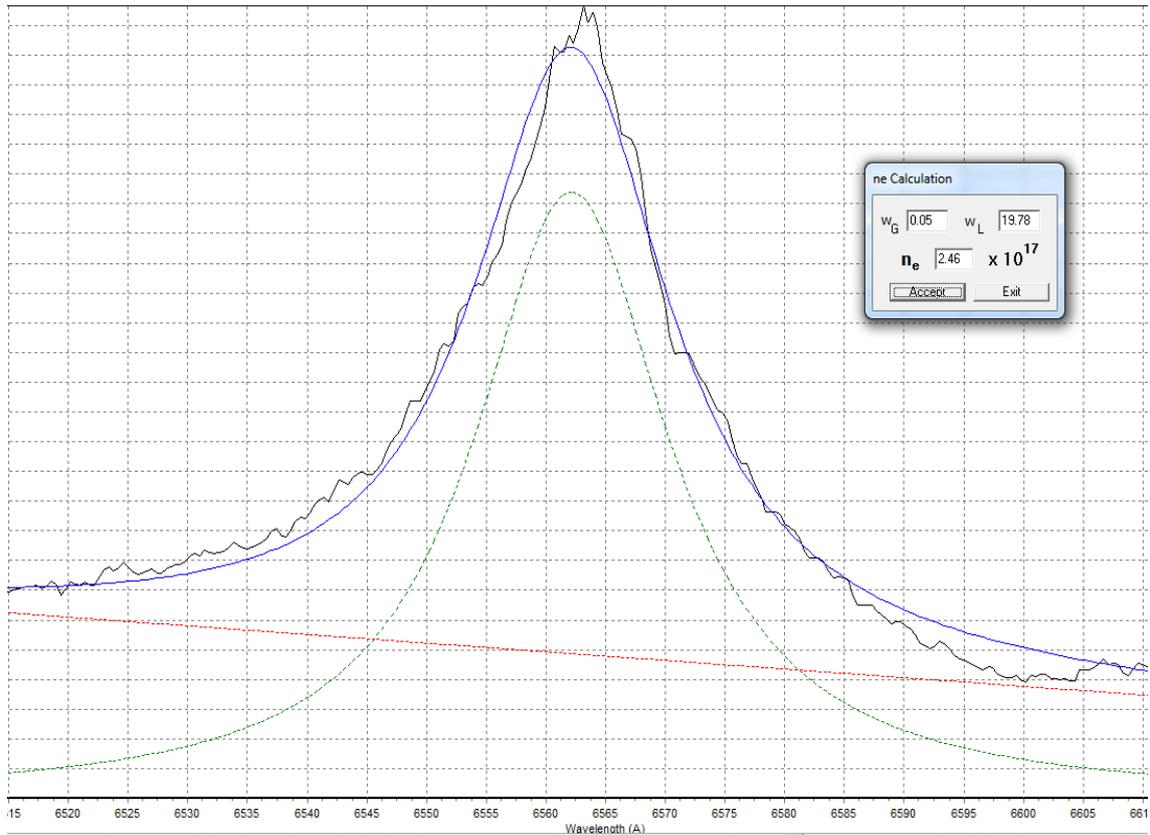


Ejemplo de integración de dos picos unidos. Si se consiguen encuadrar correctamente las señales el software es capaz de predecir por donde va cada uno y realizar una buena integración.



Cuando la señal que interesa, en este caso la de calcio, presenta algunos codos que probablemente pertenezcan a otras transiciones, se señalan estos codos como si fuesen líneas aunque luego no se vayan a utilizar para que la integración sea correcta y no se sobrestime el área de la señal principal.

Anexo 8. Cálculo de la densidad electrónica a partir de la línea de hidrógeno de longitud de onda 656,28nm



En la imagen aparece el pico correspondiente a la señal de hidrógeno de $\lambda = 656,28\text{nm}$. Al hacer la integración del pico el software además de la intensidad también da las anchuras de Gauss y de Lorentz. A partir de estas anchuras con la fórmula expuesta en el apartado 2.2.2 Calibración “Libre” automáticamente calcula el valor de densidad electrónica que se ve en la imagen: $2,46 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Anexo 9. Líneas espectrales con sus parámetros

Especie	λ_0	$A_{ki} 10^8 s^{-1}$	$E_k 10^4 cm^{-1}$	g_k
Fe I	299,44	0,44	3,38	5
Fe I	357,01	0,68	3,54	11
Fe I	361,88	0,73	3,56	7
Fe I	373,49	0,90	3,37	11
Fe I	374,95	0,76	3,40	9
Fe I	382,04	0,67	3,31	9
Fe I	404,58	0,86	3,67	9
Fe I	406,36	0,68	3,72	7
Fe I	407,17	0,77	3,75	5
Fe I	432,58	0,50	3,61	7
Fe I	440,48	0,28	3,53	9
Fe II	239,56	2,5	4,21	10
Fe II	241,11	2,4	4,24	2
Fe II	241,33	1,1	4,24	4
Fe II	257,79	1,3	4,76	2
Fe II	258,26	0,77	4,74	4
Fe II	258,59	0,81	3,87	8
Fe II	260,71	1,7	3,90	4
Fe II	261,19	1,1	3,87	8
Fe II	261,38	2	3,91	2
Fe II	262,83	0,86	3,90	4
Fe II	271,44	0,55	4,48	6
Fe II	273,96	1,9	4,44	8
Fe II	274,32	1,8	4,53	4
Fe II	298,48	0,36	4,70	6
Ti I	498,17	0,66	2,69	13
Ti I	499,95	0,53	2,67	9
Ti II	316,85	0,41	3,28	8
Ti II	321,71	0,17	3,13	10
Ti II	336,12	1,1	3,00	10
Ti II	337,28	1,11	2,97	8
Ti II	338,03	0,16	3,00	10
Ti II	338,38	1,09	2,95	6
Ti II	443,50	0,11	3,12	6
Ca I	428,94	0,6	3,85	3
Ca I	430,77	1,99	3,84	1
Ca I	431,86	0,74	3,85	3
Ca I	443,50	0,67	3,78	5
Ca I	526,22	0,6	3,93	1
Ca I	526,56	0,44	3,93	3
Ca I	527,03	0,5	3,93	5
Ca I	558,88	0,49	3,83	7
Ca I	612,22	0,29	3,15	3
Ca I	616,32	0,48	3,50	3
Ca I	646,23	0,47	3,58	7
Ca I	649,38	0,44	3,57	5

Ca II	315,89	3,1	5,68	4
Ca II	317,93	3,6	5,69	6
Si I	250,69	0,47	4,40	5
Si I	251,61	1,21	4,40	5
Si I	251,92	0,46	3,98	3
Si I	288,16	1,89	4,10	3
Si II	634,71	0,7	8,13	4
Mg I	517,27	0,34	4,12	3
Mg I	518,36	0,56	4,12	3
Mg II	273,96	4,8	7,15	6
Al I	308,22	0,63	3,24	4
Al I	309,27	0,74	3,24	6
Al I	394,40	0,49	2,53	2
Na I	588,96	0,62	1,70	4
Na I	589,59	0,62	1,70	2
Na I	819,48	0,09	2,92	4
K I	766,49	0,38	1,30	4
K I	769,90	0,38	1,30	2
O I	777,19	0,37	8,66	7
O I	777,44	0,37	8,66	5
O I	777,54	0,37	8,66	3

λ_0 es la longitud de onda de la línea en cuestión según el NIST.

A_{ki} es la probabilidad de la transición.

E_k es la energía del nivel superior de la transición.

g_k es la degenerancia del nivel superior de la transición.

Anexo 10. Especificaciones del análisis de la muestra mediante ICP

Modelo, condiciones del ICP-AES y pasos a seguir para el análisis por el icp-aes.

Marca: Thermo Fisher Scientific
Modelo: iCAP 6500 Radial

Los espectrómetros de emisión iCAP6500 tienen un plasma de acoplamiento inductivo como fuente de ionización/atomización y están diseñados para el análisis simultáneo, a nivel de mayoritarios y trazas (%-ppm) de un gran número de elementos en una misma muestras. Por medio de una bomba peristáltica se suministra la muestra líquida al nebulizador, el cual genera un aerosol suspendido en argón. Este aerosol es introducido en la antorcha del plasma donde se produce la evaporación, desolvatación y atomización y/o ionización de los elementos presentes en el mismo. A continuación se produce la excitación de estos átomos y/o iones. Este fenómeno hace que los átomos de la muestra emitan radiación a sus longitudes de onda características. Mediante un sistema óptico compuesto por una red Echelle se resuelve la radiación emitida y ésta es detectada por Dispositivo de Inyección de Carga (CID). La señal recogida por el CID es digitalizada y presentada en forma de resultados en el iTEVA.

Configuración:

Nebulizador micro flow PFA-ST montado en una cámara de nebulización ciclónica y detector CID compuesto de 540x540 pixels con un prisma previo de 21°. Esta disposición permite estudiar longitudes de onda desde 166 a 847 nm.

Condiciones instrumentales tenida en cuenta para análisis por el ICP-AES:

Potencia RF: 1150 Watts
Flujo Gas Auxiliar: 0.5 L/min
Flujo Gas Nebulizador: 0.55 L/min
Flujo Gas Refrigeración: 12 L/min
Velocidad Bomba análisis: 10 rpm
Purga Argón: 1.21 L/min (Goteo)
CID max. Tiempo Integración: Baja / Alta WL rango 15/5 sec

Parte Analítica:

1ro Paso: Estudio de los elementos solicitados:

- nivel: %, mayoritarios, minoritarios y trazas.
- matriz: orgánica e inorgánica.

Tenemos que hacer un semicuantitativo para saber las concentraciones en que se moverán los elementos a analizar, así como la matriz de la misma y las posibles interferencias espectrales.

2do Paso: Elección de las condiciones de trabajo:

- tanto del equipo como de las muestras posibles diluciones o acidificación.
- y preparación de los patrones de calibración a partir de patrones internacionales certificados de concentraciones conocidas de 10.000ppm y 1000ppm (casa comercial: **CPI International**).

3er Paso: Análisis de las muestras por el icp-aes.

4to Paso: Recogida e interpretación de los datos obtenidos. Cálculos finales para dar los resultados.

Anexo 11. Normas específicas y hoja de compromiso en el laboratorio láser



Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza



- D./Dña.....,con DNI
matriculado en el Grado/Máster/Doctorado de.....en la asignatura
de....., he sido informado(a) y soy conocedor(a) del contenido del documento
"láseres: riesgos en su utilización", he realizado el curso "on line" de *seguridad láser*
facilitado por el laboratorio láser de la Universidad de Zaragoza y me comprometo a
cumplir las normas de trabajo y seguridad que se me indican:
- Avisar al responsable del laboratorio de que se va a utilizar un equipo láser.
 - Me comprometo a leer toda la información que se me facilite de seguridad láser.
 - Conectar la luz de visualización de funcionamiento láser en la puerta del laboratorio.
 - Prestar especial atención al alto voltaje del equipamiento electro-óptico del laboratorio.
 - Utilizar siempre gafas especiales dependiendo de la longitud de onda del láser.
 - Proteger las manos con guantes especiales.
 - Apagar el teléfono cuando se trabaja con el láser.
 - Ubicar al láser de manera que el haz no esté a la altura de los ojos.
 - Nunca alinear el haz usando el ojo.
 - Los blancos donde se dirija el haz deberían ser de un material absorbente de luz, para
prevenir reflexiones.
 - No usar cadenas, relojes u objetos que puedan reflejar un haz indeseadamente.
 - Consultar a un oftalmólogo si nota que su ojo ve una "imagen fantasma" en la retina.
 - Evitar a "curiosos" en la zona de trabajo.

Por lo que firmo la presente en Zaragoza, a de 2017.

Firma de la alumna
Firma del alumno



