



Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza



Laboratorio Láser

Trabajo Fin de Máster

Utilización de la calibración “libre” para la cuantificación de metales en productos industriales



Andrés Cruz Conesa

Director:

Jesús Anzano Lacarte

Facultad de Ciencias

Junio, 2019

Agradecimientos

A Jesús Anzano por darme la oportunidad de realizar este trabajo, acogerme en su grupo de investigación desde el año pasado, enseñarme, ofrecerme consejos y proyectos, hacerme sentir importante y tratarme siempre con gran cercanía y amabilidad.

A Juan José Ortega Castrillo, de la empresa Stamping Motion, por proporcionar las muestras que han hecho posible este trabajo.

A Diego de Babos y Abraham V. Ferrín por acompañarme durante mi trabajo en el laboratorio, permitirme aprender de sus conocimientos y hacer que mi estancia durante la consecución del trabajo haya sido realmente agradable.

A Daniel Paulés y Javier Martínez con los que he compartido trabajos y experiencias a raíz de mi estancia en el laboratorio durante este curso.

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 realización del máster que han hecho que me haya sentido muy bien durante todo este curso.

Actividades durante el curso 2018-19

1. Cursos y seminarios recibidos

1.1 Nombre del curso: Análisis Interdisciplinar del Medio Ambiente

Duración: 60 horas

Impartido por: UNIVERSA

Entidad que expide el título: INAEM

Fecha de expedición: 31/10/2018

Lugar: Zaragoza

1.2 Nombre del seminario: LIBS y Ablación Láser

Duración: 4 horas

Impartido por: INYCOM y Applied Spectra

Fecha de la jornada: 23/01/2019

Lugar: Zaragoza

1.3 Nombre del seminario: Installation and training of Andor spectroscopy systems based on ICCDs and spectrographs with SOLIS software for LIBS and Time resolve measurements

Duración: 6 horas

Impartido por: LASING

Fecha de la jornada: 24/04/2019

Lugar: Zaragoza

2. Publicaciones

2.1 A. Cruz, D. Paulés, Roberto Lasheras, J.O. Cáceres, J.M. Anzano

MULTIELEMENTAL ANALYSIS OF ANTARCTIC SOILS USING CALIBRATION-FREE LASER- INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

(En redacción)

3. Congresos

3.1 Diego V. Babos, Abrahan I.V.Ferrín, Andrés Cruz, Edenir R. Pereira-Filho, Jorge Cáceres y Jesús M. Anzano

EVALUATION OF CALIBRATION STRATEGIES FOR LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS): DETERMINATION OF AL AND PB IN ELECTRONIC WASTE

XXII Reunión de la Sociedad Española de Química Analítica,

Valladolid, 17-19 julio, 2019

Tipo de comunicación: Póster

(Aceptada)

3.2 Andrés Cruz, Javier Martínez-Lanciego, Daniel Paulés, Roberto J. Lasheras, Diego V.Babos, Abrahan I.V. Ferrín, Edenir R. Pereira-Filho, Jorge O. Cáceres y Jesús M. Anzano

ANÁLISIS MULTIELEMENTAL DE SUELO ANTÁRTICO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE DESCOMPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER UTILIZANDO LA METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN LIBRE

XXII Reunión de la Sociedad Española de Química Analítica,

Valladolid, 17-19 julio, 2019

Tipo de comunicación: Oral

(Aceptada)

- 3.3 A. Abrahan I. Velásquez-Ferrín, Diego V. Babos, Andrés Cruz, Edenir R. Pereira-Filho, Jorge Cáceres y Jesús M. Anzano

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES INSTRUMENTALES EN EL ANÁLISIS MEDIANTE LIBS DE PRODUCTOS PELETIZADOS QUE COMPARTEN UNA MISMA MATRIZ

XXII Reunión de la Sociedad Española de Química Analítica,

Valladolid, 17-19 julio, 2019

Tipo de comunicación: Póster

(Aceptada)

4. *Otras actividades*

- 4.1 Colaboración en el Trabajo de Fin de Grado de Javier Martínez Lanciego

ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS POR LÁSER Y CALIBRACIÓN LIBRE PARA CARACTERIZAR MATERIALES

Fecha de defensa: Septiembre de 2019

Financiación

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, el Fondo Social Europeo - Gobierno de Aragón, Proyecto E23-17D y la Universidad de Zaragoza.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Social Europeo
Construyendo Europa desde Aragón



**GOBIERNO
DE ARAGON**

Acrónimos

LASER	Amplificación de luz mediante emisión estimulada de radiación, (light amplification by stimulated emission of radiation).
LIBS	Espectroscopía de descomposición inducida por láser, (laser-induced breakdown spectroscopy).
CCD	Dispositivo de transferencia de carga, (coupled charge deviced).
iCCD	CCD con intensificador de imagen, (coupled charge devided intensified).
PLS	Regresión de mínimos cuadrados parciales, (partial least squares).
CL	Calibración Libre.
LTE	Equilibrio local termodinámico, (local thermal equilibrium).
FWHA	Anchura completa en la mitad del área, (full width at half área).
Nd:YAG	Neodymium-doped yttrium aluminum garnet.
NIST	National Institute of Standars and Technology.
SNR	Relación señal-ruido, (signal-noise ratio).
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, (field emission scanning electron microscopy).
SEM	Microscopía electrónica de barrido, (scanning electron microscopy).
SA	Coefficiente de autoabsorción, (self-absortion coefficient).
Di	Deseabilidad individual, (individual desirability).
Dg	Deseabilidad global, (global desirability).
MQR	Media cuadrática de la regresión.
MQres	Media cuadrática de los residuos.
MQfaj	Media cuadrática de falta de ajuste.
MQep	Media cuadrática de error puro.
IRSAC	Referencia interna para la corrección de la autoabsorción, (internal reference for self-absorption correction).

Lista de tablas

TABLA 1. LIBS para la caracterización de productos industriales

TABLA 2. Experimentos con los valores de las variables a estudiar codificados

TABLA 3. Líneas espectrales estudiadas para la optimización

TABLA 4. Resumen de la optimización realizada

TABLA 5. Líneas espectrales utilizadas en el cálculo

TABLA 6. T_e antes y después de la corrección de S_A y N_e para las 5 réplicas

TABLA 7. Resultados para la muestra de acero y concentración nominal

Lista de figuras

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

FIGURA 2. Procedimiento seguido para determinar la composición de las muestras de acero

FIGURA 3. Superficie de la muestra de acero y cráteres formados

FIGURA 4. Fragmento del espectro de la muestra 2 con las señales identificadas

FIGURA 5. Representación de Saha-Boltzmann de la muestra 2

FIGURA 6. Representación de Saha-Boltzmann de la muestra 2 aplicando IRSAC

Resumen

La espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) 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 lo que le confiere una potencialidad importante en lo que a control de calidad de productos industriales se refiere. Frente a la dificultad de encontrar o fabricar patrones de muestras sólidas se ha desarrollado una metodología llamada Calibración “Libre” (CL), donde 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. La mayor fuente de error que presenta esta metodología es la autoabsorción, absorción de luz por parte de los mismos elementos que la emiten que hace que algunas señales presenten una intensidad menor de la que deberían, existen distintos métodos para intentar corregir este efecto a la hora de tratar los espectros.

En este trabajo se realiza un análisis multielemental de muestras de aceros industriales de un elevado contenido en hierro. Se aplica la CL a un total de cinco muestras, réplicas procedentes de una pieza de acero de mayor tamaño. Además se aplica el método de referencia interna para corregir la autoabsorción y se comparan los resultados con y sin corrección. Previamente se realiza una optimización mediante diseño factorial central compuesto con el objetivo de obtener los mejores espectros posibles de la muestra para aplicarles la CL y se utiliza FESEM para estudiar la morfología de la muestra y el tamaño de los cráteres formados.

Los resultados obtenidos corrigiendo la autoabsorción fueron satisfactorios para Fe, Si y Al que se determinaron con un error relativo menor del 5% y una desviación estándar relativa menor del 15%. Para Mn se consiguieron peores resultados debido a su baja concentración en la muestra.

Índice

1. Introducción.....	11
1.1. Fundamentos del LIBS.....	11
1.2. Calibración “libre”.....	12
1.2.1. Principios.....	12
1.2.2. El problema de la autoabsorción.....	13
1.2.3. Aplicaciones de LIBS-CL.....	13
1.3. Justificación del TFM. LIBS para el control de productos industriales.....	13
1.4. Objetivos.....	15
2. Experimental.....	15
2.1. Instrumentación.....	15
2.2. Software.....	16
2.3. Procedimiento.....	16
2.3.1. Muestras y tratamiento.....	16
2.3.2. Optimización de parámetros instrumentales y del espectro.....	17
2.3.3. Análisis de muestras de acero mediante FESEM.....	19
2.3.4. Análisis de muestras de acero mediante LIBS-CL.....	19
2.3.5. Corrección de la autoabsorción.....	21
3. Resultados y discusión.....	23
3.1. Optimización de parámetros instrumentales y del espectro.....	23
3.2. Análisis de muestras de acero mediante FESEM.....	24
3.3. Análisis de muestras de acero mediante LIBS-CL.....	25
4. Conclusiones.....	29
5. Referencias.....	31
6. Anexos.....	34

1. Introducción

1.1 Fundamentos del LIBS

La espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) es una técnica de emisión atómica que permite la identificación y la cuantificación de la mayoría de los elementos existentes en muestras sólidas, líquidas y gaseosas, aplicándose mayoritariamente para el análisis de metales en muestras sólidas.¹

El haz láser impacta con la muestra ablacionando una pequeña cantidad de material que se desprende dejando un cráter en la muestra y que es vaporizada por la elevada energía que se le transmite dando lugar a un plasma de alta temperatura, en torno a los 10000 K pero con un tiempo de vida muy corto, de unos pocos μ s. En el comienzo, el plasma presenta elevados valores de temperatura y de densidad electrónica además de multitud de especies excitadas e ionizadas lo que genera una emisión continua de luz. A medida que pasa el tiempo el plasma se va enfriando, la densidad electrónica disminuye y empiezan a ser observables las líneas de emisión de los distintos elementos presentes en la muestra. Finalmente el plasma colapsa por fenómenos de autoabsorción y de colisiones y recombinaciones entre especies.²

El haz láser típicamente generado por un láser de estado sólido, en concreto de Nd:YAG, es guiado hasta la muestra mediante un sistema de focalización. La luz emitida por el plasma es recogida por un sistema recolector de luz, por ejemplo una fibra óptica y llevada hasta un selector de longitud de onda, los más utilizados son los espectrografos Echelle y Cerny-Turner. Un detector, que suele ser un CCD o un iCCD, mide la intensidad de luz recogida a las diferentes longitudes de onda, que será proporcional a la concentración de los elementos en la muestra y finalmente se genera el espectro de emisión cuya ventana espectral suele ser de 200 a 1000 nm.³

LIBS presenta las siguientes características que le hacen ser una técnica importante en Química Analítica:⁴

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*.³

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.

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.

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

1.2 Calibración libre

El gran problema al que se enfrenta esta técnica para conseguir resultados cuantitativos de calidad es 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: la naturaleza del material ablacionado, las características operacionales del láser, la distancia desde el láser a la superficie de la muestra o el ambiente en el que se forma el plasma.²

Como solución para esta limitación se desarrolló en 1999 un nuevo método llamado Calibración “Libre”, (CL) que se basa en la medida de los parámetros físicos del plasma y en las características de las señales presentes en los espectros para obtener la composición de la muestra. No es necesario utilizar ningún tipo de patrón, todo se obtiene a partir de los espectros de la muestra.⁵ En el Anexo 1 se encuentra la patente del método.

1.2.1 Principios

Para poder llevar a cabo este método se tienen que cumplir una serie de condiciones:⁶

El *plasma* formado debe ser *representativo* de la composición original de la muestra.

El plasma debe de estar en *equilibrio local termodinámico* (LTE) en el espacio y en el tiempo cuando se realicen las medidas. No deben aparecer gradientes en las propiedades termodinámicas del plasma, temperatura y densidad electrónica. Para verificar que se cumple esta condición se utiliza ampliamente el criterio de McWhirter que propone que el plasma está en LTE cuando los procesos de excitación debido a las colisiones predominan sobre los radiativos. Esto ocurre cuando la densidad electrónica tiene valores del orden de 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} . Si el plasma se encuentra en LTE los niveles excitados de los elementos están poblados de acuerdo a la ecuación de Boltzmann y la cantidad de elemento que está ionizado o sin ionizar de acuerdo a la ecuación de Saha, lo que hace posible calcular la composición de la muestra a partir de la temperatura, la densidad electrónica y las intensidades de las líneas de emisión de cada elemento.

Las *líneas espectrales* utilizadas en el cálculo deben de ser *ópticamente finas*.

1.2.2 El problema de la autoabsorción

Cuando el plasma no es perfectamente homogéneo la luz emitida de las partes interiores del plasma, más calientes, puede viajar a las zonas exteriores, más frías y ser absorbida por el mismo tipo de átomos y moléculas que la han emitido. Como consecuencia, la luz que se detecta es menor de lo que debería y las señales que aparecen en el espectro tienen una intensidad menor y un ensanchamiento mayor. Este problema sucede con frecuencia y va a afectar en mayor o menor medida a la exactitud y la precisión con la que se determinan la temperatura del plasma y la composición de la muestra.⁷ Debido a ello en muchos trabajos de calibración libre se han empleado distintos métodos para corregir el efecto de la autoabsorción, algunos de gran complejidad y para los que se necesitan softwares específicos, en este trabajo se aplica el método de referencia interna para la corrección de la autoabsorción⁸ (IRSAC) que es mucho más rápido y suele dar buenos resultados.

1.2.3 Aplicaciones de CL en LIBS

La gran ventaja que presenta es que permite un análisis multielemental, todos los elementos presentes por encima del límite de cuantificación son detectados y cuantificados. Además al no tener que utilizar patrones ni materiales de referencia resulta ideal para utilizarla en análisis de campo y en análisis online⁸ como podría ser en el control de procesos o productos o en la evaluación de productos de desecho. Se ha utilizado en suelos,^{5,9,10} rocas,^{11,12} arena contaminada,¹³ aleaciones metálicas,^{14,15} aleaciones de metales preciosos,¹⁶ carbón,¹⁷ acero,¹⁸ vidrio,¹⁹ cenizas y desechos industriales,^{20,21} esqueletos de corales²²...

1.3 Justificación del TFM. LIBS en el control de productos industriales

Por todas sus características esta técnica puede ser verdaderamente útil para el control de procesos y productos ya que podría actuar directamente sobre las muestras sin dañarlas ya sea en productos sobre una cinta transportadora, productos acabados antes de su almacenamiento, materias primas sólidas que se van a emplear, desechos producidos... Existen sistemas instrumentales que permiten actuar de esta forma, el mayor problema es la falta de reproducibilidad y exactitud que presenta esta técnica en comparación con otras.²³ Con el desarrollo de los sistemas de doble y triple pulso y los láseres de femtosegundo se ha demostrado una mayor sensibilidad, precisión y calidad en los resultados.²⁴ También se han ido desarrollando nuevas metodologías para cuantificar en la búsqueda de esa mejora, la CL es una de las más destacadas. De momento es cierto que no hay

mucha implantación de sistemas LIBS en las empresas pero esta claro que esta técnica todavía no ha alcanzado su máximo potencial²³. En la Tabla 1 se hace una recopilación de distintos trabajos que emplean esta técnica y diferentes metodologías que podrían ser aplicables para control de procesos y productos.

TABLA 1. LIBS en la caracterización de productos industriales

Productos	Especies	Metodología	Resultados	Referencia
Acero	Mn, Si	Función cuadrática multivariable	DSR < 10%	31
Acero	Mo	Calibración lineal	Error relativo < 10%	32
Aleación Al-Si	Al, Si, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb	CL sin y con corrección de SA	Error relativo sin: 0.6-6.7 % Error relativo con: 0.0-2.2%	14
Metales preciosos	Au, Ag, Pt, Pd, Rh	Curvas de calibrado	LD: 0.2 mg/g Error relativo ≤ 5%	33
Vidrios	Si, O, Ba, K, Na, Pb, Ti, Zn, Ca, Sr, Zr	CL teniendo en cuenta SA	DSR < 15% Resultados comparados con XPS y EDX: comparables, incluso mejores	19
Aleación Fe	Fe, Cr, Ni, Mg y Si	CL-Desarrollo de algoritmo	Error relativo < 5%	18
Pastillas para farmacia	C, C ₂ , H, N, O	Correlación lineal en base a ratios	Clasificación	34
Cenizas industriales	Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaO, MgO, MnO ₂ , Al ₂ O ₃	PLS	Clasificación	35
Fertilizantes	K, Na y Mg	Curvas de calibrado, ratios, online	Error relativo < 20%	36

En la Tabla 1 no se recogen los trabajos en productos de la industria alimentaria pero también se han realizado varios: Agrawl et al. aplicaron CL para el control de calidad de suplementos alimenticios²⁵, Anzano et al. utilizaron diferentes métodos de correlación y redes neuronales para clasificar leches²⁶ y vinos²⁷, Bilge et al. emplearon rectas de calibrado para una cuantificación rápida de NaCl en productos de panadería²⁸ y Ferreira et al. para Ca en cereales²⁹, Babos et al. emplearon una novedosa metodología, la calibración multi-energía para la cuantificación de distintos metales tóxicos en suplementos minerales.³

1.4 Objetivos

Objetivo 1. Conocer las bases de datos más importantes para la búsqueda bibliográfica de espectroscopía de plasmas inducidos por láser, LIBS, de calibración “libre” (CL) y su aplicación en la caracterización de productos industriales como el acero.

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

Objetivo 3. Optimizar los parámetros instrumentales de mayor importancia en LIBS mediante diseño factorial: la energía láser, el tiempo de retraso y el tiempo de medida.

Objetivo 4. Hacer un estudio de la morfología de la muestra mediante FESEM

Objetivo 5. Poner a punto la metodología de calibración “libre”, CL, para las futuras determinaciones de metales en productos industriales como el acero

Objetivo 6. Aplicar el método de referencia interna para corregir la autoabsorción (IRSAC) en la calibración “libre”.

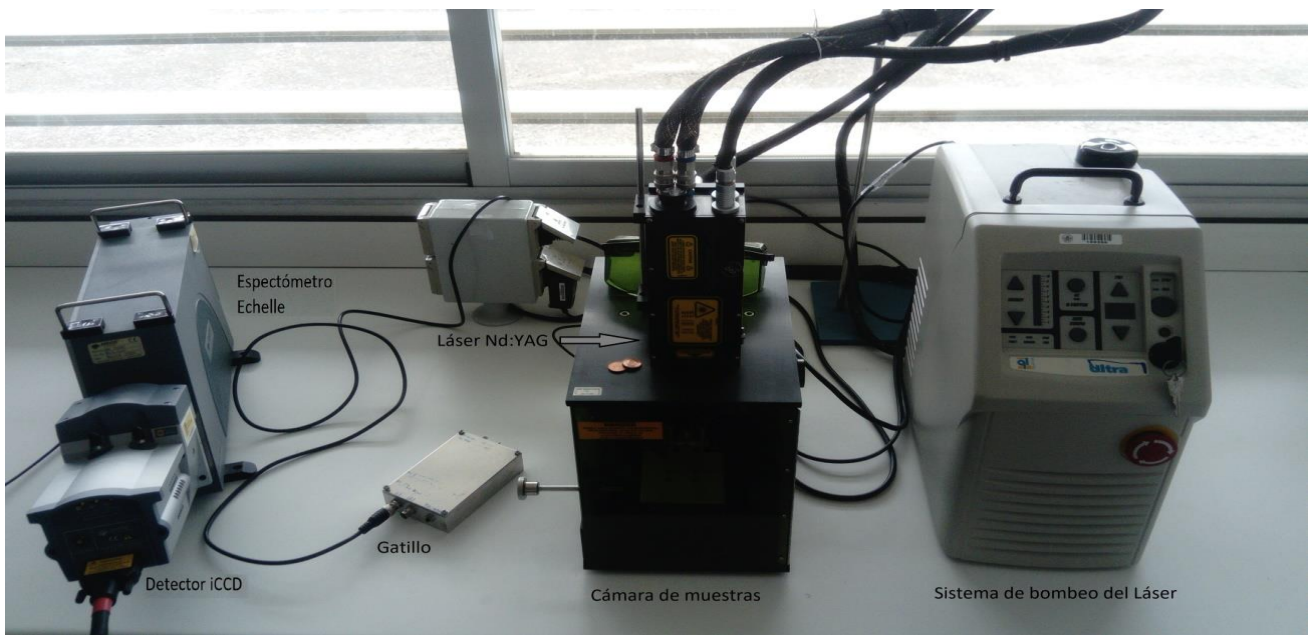
2. Experimental

2.1 Instrumentación

El diseño experimental está basado en un láser de Nd:YAG Q-switched (BrilliantQuantel Ultra CFR) que emite a una longitud de onda de 1064 nm con una duración de pulso de 8 ns y una energía máxima de 50 mJ. El portamuestras se fijó para todos los análisis a una distancia de 7 cm aproximadamente por debajo de la lente focal dentro de una cámara de muestras. La luz que emite el plasma se captura con una fibra óptica que está conectada a un espectrógrafo Echelle (Andor Mechelle ME5000, 195 mm distancia focal, F/7, I/AI 5000). El espectrógrafo dispone de un detector CCD intensificado (Andor iStar DH734, 1024×1024 pixeles $13,6 \times 13,6 \mu\text{m}^2$ por pixel, 18 mm de diámetro de intensificador).

Se empleó 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. En la Figura 1 se muestra un esquema del diseño instrumental utilizado en este trabajo.

FIGURA 1. Montaje de instrumentación LIBS



2.2 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”

MATLAB 2010 para el tratamiento de datos durante la optimización y para normalizar los espectros antes de la Calibración “Libre”

Excel 2010 de Microsoft.

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

2.3 Procedimiento

2.3.1 Muestras y tratamiento

Las muestras de acero fueron proporcionadas por la empresa Stamping Motion. La pieza fue cortada en el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza en trozos de un tamaño adecuado para poder ser introducidos en el portamuestras. Se analizaron un total de cinco muestras para evaluar la repetitividad de la determinación. El acero debía de presentar una ligera capa de barniz o de algún material de protección ya que los pulsos láser no producían una buena ablación. Para solucionar esto antes de cada pulso láser a tener en cuenta se hacía uno en el mismo

lugar exactamente de limpieza para desprender este material y entonces la ablación y los espectros eran satisfactorios.

2.3.2 Optimización de parámetros instrumentales y del espectro

Los parámetros estudiados fueron la energía del pulso, el tiempo de retraso de lectura, el tiempo de acumulación y la forma de combinar los espectros, la normalización. Para obtener los valores más adecuados se realizó un diseño factorial central compuesto³⁷ basado en 3 variables y 2 niveles, que se muestra en la Tabla 2.

Para cada experimento se obtuvieron un total de 30 espectros.

TABLA 2. Experimentos con los valores de las variables a estudiar codificados

Experimento	t° retraso (ns)		t° medida (ns)		Energía (mJ)	
	Real	Código	Real	Código	Real	Código
1	500	-1	800	-1	45	1
2	500	-1	800	-1	25	-1
3	500	-1	3000	1	45	1
4	500	-1	3000	1	25	-1
5	2000	1	800	-1	45	1
6	2000	1	800	-1	25	-1
7	2000	1	3000	1	45	1
8	2000	1	3000	-1	25	-1
9 (5 réplicas)	1250	0	1900	0	35	0
14	130	-1.49	1900	0	35	0
15	2510	1.68	1900	0	35	0
16	1250	0	50	-1.68	35	0
17	1250	0	3750	1.68	35	0
18	1250	0	1900	0	15	-1.68
19	1250	0	1900	0	50	1.68

Los 8 primeros experimentos corresponden a un diseño factorial 2^3 con las variables normalizadas entre 1 y -1. Los experimentos 9-13 son réplicas del punto central, los valores para las variables son el promedio de los valores dispuestos para las variables en los experimentos anteriores y se normalizan en 0. Los experimentos 14-19 representan los puntos de la estrella. El valor para la normalización de estos puntos corresponde a la Ecuación 1.³⁷

$$x_n = \frac{y_{est} - y_{cen}}{\frac{y_{max} - y_{min}}{2}} \quad \text{Ec.1}$$

Los experimentos se realizan con un orden aleatorio. La respuesta que se evalúa es la relación señal ruido (SNR) que ofrece cada experimento para unos determinados picos de los elementos de interés, que se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3. Líneas espectrales estudiadas para la optimización

Especie	Si I	Al I	Al I	Fe I	Fe I	Fe I	Fe II	Mn I	Mn II
λ (nm)	288.15	257.50	396.15	432.58	361.86	278.81	257.79	404.14	344.19

Las SNR se calculan mediante una rutina en el programa MATLAB. Para cada línea el programa calcula la SNR que se obtendría con ocho normalizaciones distintas. Estas normalizaciones son distintas formas de combinar los espectros para compensar las variaciones de la señal y las diferencias en la matriz de la muestra durante la adquisición de los espectros³⁸, se definen en el Anexo 2. Para cada línea espectral se tienen ocho valores de SNR para los que se calcula la deseabilidad individual (D_i) que convierte estos valores en respuestas que van de 0 a 1, el valor 1 corresponde a la respuesta óptima y el valor 0 a la respuesta menos deseable. Se utiliza la Ec.2 para calcularla.

$$d_i = \frac{y-L}{T-L} \quad \text{Ec.2}$$

Donde y es la respuesta para la normalización que se está estudiando, L y T son la menor respuesta y la mayor respectivamente de entre las ocho normalizaciones.

Para cada normalización se calcula posteriormente la deseabilidad global (D_g) que corresponde a la media aritmética de las d_i obtenidas para cada señal. La normalización que obtenga el valor más alto de D_g será la mejor para ese experimento.

Con las D_g se genera la matriz de respuestas (Y) que será de 19×8 y con los datos de la Tabla 2 la matriz de las X , que servirán para construir un modelo de regresión que permitiría predecir los valores de las respuestas, a partir de las condiciones: tiempo de retraso, tiempo de medida y energía. Este modelo de regresión se sustenta en una serie de coeficientes. En este caso habrá 10 coeficientes, el primero es la constante de intercepto, los tres siguientes corresponden al efecto de cada variable sobre la señal y los últimos seis al efecto de las interacciones entre las variables. Los coeficientes se engloban en un vector b que se obtiene con la Ec.3.

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad \text{Ec.3}$$

Mediante el programa MATLAB se calcula este vector, se obtiene el valor de los distintos coeficientes. Para evaluar estos coeficientes se efectúan dos análisis de varianza. El primero compara la media cuadrática de la regresión (MQR) con la media cuadrática de los residuos (MQres). La F experimental debe de ser mayor que la F tabulada para poderlas considerar distintas y por tanto decir que el modelo de regresión creado es adecuado. El segundo compara la media cuadrática de falta de ajuste (MQfaj) y la media cuadrática de error puro (MQep). Estas varianzas deben de ser estadísticamente diferentes, es decir, F_{exp} debe ser mayor que F_{tab} para validar el modelo.³⁷

2.3.3 Análisis mediante FESEM

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo para obtener información morfológica de la muestra de acero. En comparación con la microscopía electrónica de barrido (SEM), FESEM produce unas imágenes más claras, menos distorsionadas y con una resolución espacial de tres a seis veces mayor.³⁹ Estas imágenes se emplearon para calcular el radio del cráter producido por el haz láser, magnitud necesaria para calcular la irradiancia del láser que es un parámetro importante en todo los análisis mediante LIBS. Además se realizó un análisis semicuantitativo. Todo este trabajo se realizó en el Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales perteneciente al SAI.

2.3.4 Análisis de muestras de acero mediante LIBS-CL

Obtención de los espectros de la muestra.- Con todos los parámetros optimizados, y con la fibra en la posición adecuada se adquieren los espectros finales para la cuantificación de las muestras mediante Calibración “Libre”. Para cada muestra se realizaron 90 disparos, con cada disparo se obtiene un espectro. Todos estos espectros se combinan en uno solo utilizando la normalización más adecuada encontrada durante la optimización, así se consigue disminuir el ruido y mejorar las señales.

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 288,09 nm. Se desplazan todas las señales 0,07 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 las señales.- Se calcula el área de cada una, que será la intensidad que aparece en la representación de Saha-Boltzmann, y las anchuras que presentan. El propio software con la identificación de la línea espectral en concreto te proporciona el resto de parámetros necesarios para la representación: la probabilidad de la transición (A_{ki}), la energía del estado superior de la transición (E_{ki}) y la degenerancia (g_{ki}).

Cálculo de la densidad electrónica.- A partir de la anchura de la señal del hidrógeno que se encuentra a 656,28 nm mediante la Ec.4. Esta línea resulta ideal porque siempre está presente debido a la humedad del aire y no se ve afectada por la autoabsorción.²⁰ Se comprueba que el valor obtenido satisfaga el criterio de Mc. Whirter.

$$FWHA = 0.549nm \times \left(\frac{N_e}{10^{23}m^{-3}} \right)^{0.67965} \quad Ec.4$$

Donde 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.

Representación de Saha-Boltzmann y cálculo de la temperatura.- Se representa el término de la izquierda de la Ec.5 frente a E_i . Cada punto en la representación corresponde a una línea seleccionada, se crea una recta de regresión para cada elemento identificado con todas las transiciones del mismo posibles, a partir de la pendiente de cada una, haciendo una media entre ellas, se calcula la temperatura.²⁰

$$\ln \left(\frac{I_i}{A_{ki}g_{ki}} \right)^* = - \frac{1}{kT_e} E_i^* + \ln \left(\frac{FN^{(I)}}{Q^{(I)}(T)} \right) \quad Ec.5$$

$$\ln \left(\frac{I_i}{A_{ki}g_{ki}} \right)^* = \begin{cases} \ln \left(\frac{I_i^{(I)}}{A_{ki}^{(I)}g_{ki}^{(I)}} \right) \text{ (neutros)} \\ \ln \left(\frac{I_i^{(II)}}{A_{ki}^{(II)}g_{ki}^{(II)}} \right) - \ln \left[2 \left(\frac{2\pi m_e k}{h^2} \right)^{3/2} \frac{T_e^{3/2}}{N_e} \right] \text{ (iones)} \end{cases} \quad Ec.6$$

Donde $E_i^* = E_{ki}$ para las especies neutras y $E_i^* = E_{ki} + E_{ioniz.}$ para las especies iónicas

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 o se emplean métodos para corregirlas.

Resultados de composición para la muestra.- Una vez que se tienen los valores de temperatura y de densidad electrónica con ayuda del software se calcula la densidad relativa de cada elemento en la muestra utilizando la Ec.7.

$$FN^{(I/II)} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left\{ \frac{I_i^{(I/II)} Q^{(I/II)}(T_e)}{A_{ik}^{(I/II)} g_{ik}^{(I/II)} \exp\left(-\frac{E_i^{(I/II)}}{kT_e}\right)} \right\} \quad \text{Ec.7}$$

Donde $N^{(I/II)}$ es la densidad relativa, F es un factor de normalización que determina el algoritmo del programa 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.8.

$$Q(T_e) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT_e}\right) \quad \text{Ec.8}$$

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.9.⁶

$$c_a^x = \frac{N_a}{\sum_{a'} N_{a'}} = \frac{(N_a^I + N_a^{II})}{\sum_{a'} N_{a'}} \quad \text{Ec.9}$$

Donde el sumatorio se refiere a todos los elementos detectados.

2.3.5 Corrección de la autoabsorción

El plasma creado por ablación laser en ocasiones no es ópticamente fino para algunas longitudes de onda lo que causa autoabsorción espectral y hace que no haya linealidad en la representación de Saha-Boltzmann. Para corregir este efecto en este trabajo se aplica el método de referencia interna para la corrección de la autoabsorción⁸ (IRSAC) que consiste en introducir un coeficiente de autoabsorción (SA) para cada línea basándose en la consideración de una línea como línea de referencia. Este coeficiente se calcula con la Ec.10.

$$SA(\lambda) = \frac{I_{\lambda} A_{\lambda} g_{kR}}{I_R A_{\lambda} g_{k\lambda}} e^{-\frac{E_{kR} - E_{k\lambda}}{k_B T_e}} \quad \text{Ec.10}$$

Donde I_{λ} , A_{λ} , g_{λ} , $E_{k\lambda}$ son las intensidades integradas, las probabilidades de la transición, los pesos estadísticos y la energía del estado superior de la transición e I_R , A_R , g_{kR} , E_{kR} lo mismo pero de la

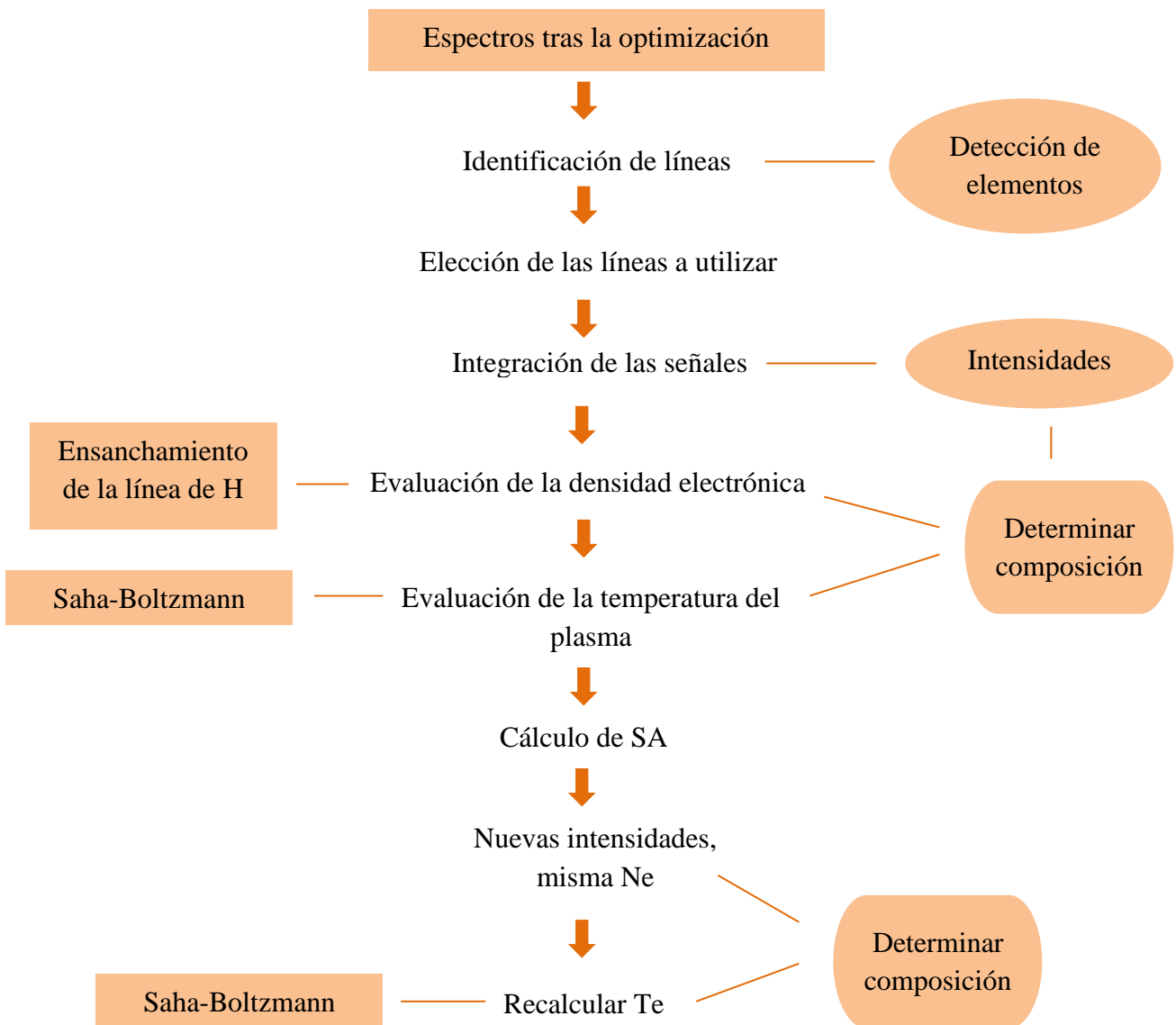
línea que se utiliza como referencia. K_B y T_e son la constante de Boltzmann y la temperatura electrónica del plasma respectivamente. La T_e que se introduce en el cálculo es la que se obtiene con las intensidades originales.

$SA(\lambda)$ suele estar comprendido entre 0 y 1, cuanto más próximo sea a cero significa que más autoabsorción presenta la línea mientras que un valor de 1 significaría que no está afectada.

Normalmente las líneas con baja probabilidad de transición y las que tienen una elevada energía superior de la transición no presentan apenas autoabsorción por lo que éstas serán las posibles líneas que se utilizan como referencia.

Dividiendo la intensidad original de cada línea por su coeficiente de autoabsorción se obtiene la nueva intensidad corregida que será la que se utilice en la representación de Saha-Boltzmann.^{8,14}

FIGURA 2. Procedimiento seguido para determinar la composición de las muestras de acero



3. Resultados y discusión

3.1 Optimización de parámetros instrumentales y del espectro

En el Anexo 3 se pone como ejemplo el Experimento 5. Puede observarse la SNR obtenida para cada señal con cada normalización y la D_i y la D_g calculadas.

En el Anexo 4 se encuentra la matriz X y la matriz Y utilizadas para calcular los coeficientes de la correlación entre variables y respuesta. Como hay ocho normalizaciones se obtienen ocho posibles modelos de regresión.

En el Anexo 5 pueden verse los resultados de los test F realizados para evaluar si la correlación es adecuada utilizando la normalización 3. En el primero $F_{exp} < F_{tab}$, la varianza de la regresión y la de los residuos se pueden considerar iguales, no va ser posible construir un modelo. En el segundo test $F_{exp} < F_{tab}$ por lo que se pueden considerar iguales la varianza producida por la falta de ajuste y la varianza del error puro, esto sí que es adecuado pero como el otro test falla ya no se puede considerar el modelo. En el Anexo 6 puede observarse como todos los coeficientes de correlación menos el correspondiente a b_0 tienen tanta incertidumbre que podrían tener un valor 0 que significaría que la variable no afecta a la señal. Esto ocurre para todas las normalizaciones.

Como no es posible construir un modelo se eligen las condiciones y la normalización con las que se obtiene una D_g más elevada. Se acaban utilizando las condiciones del Experimento 5 y la normalización 7, mostradas en la Tabla 4.

La normalización 7 da los mismos valores de D_g que la 3 pero mayores intensidades en las señales, por eso se escoge. Como se puede ver en el Anexo 4 de la matriz de las respuestas Y se obtienen valores más altos de D_g para la normalización 3 y 7 y los experimentos 16 y 18 pero ambos se descartan, en el caso del 16 porque se utilizaba un tiempo de medida de tan solo 50 ns lo que supone demasiado tiempo para algunas señales y elementos a los que no se habrá dado tiempo a emitir la suficiente cantidad de luz como para verse con calidad. El 18 se descarta porque con una D_g parecida utiliza una energía mucho menor, esto haría que las señales poco probables y las de los elementos en menor concentración no se pudieran detectar, ya que a mayor energía mayor intensidad.

TABLA 4. Resumen de la optimización realizada

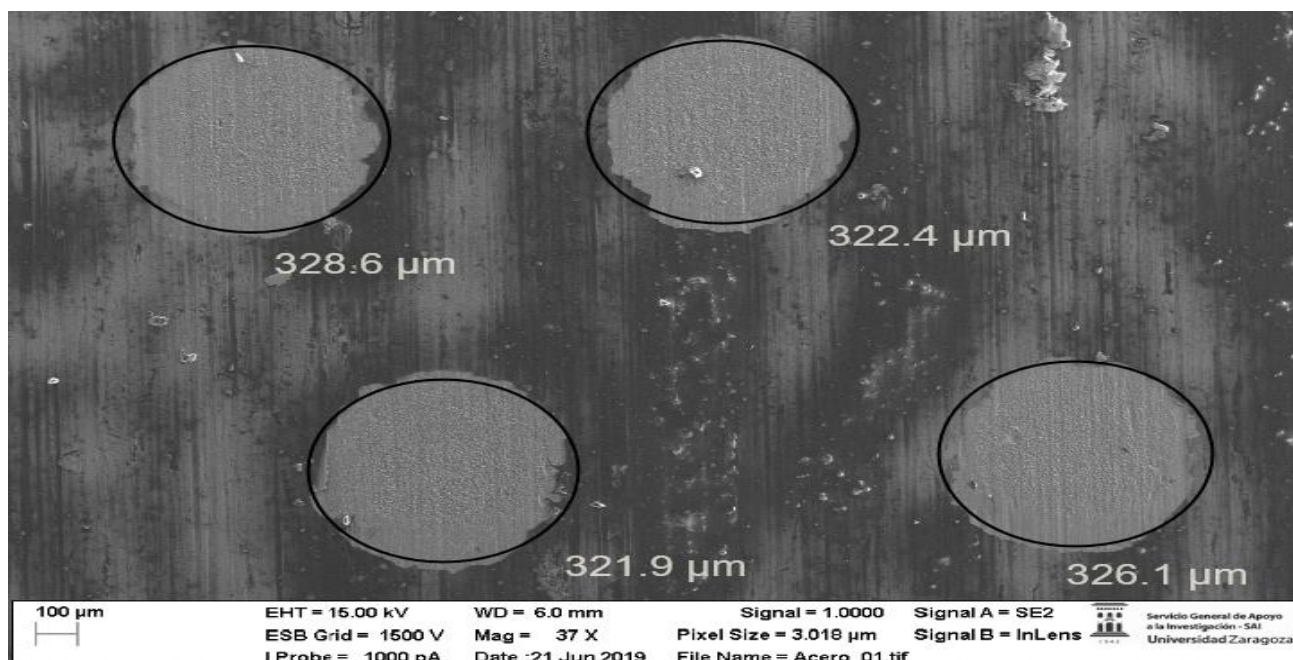
Energía del pulso	Tiempo de retraso de lectura	Tiempo de medida	Normalización del espectro
45 mJ	1250 ns	800 ns	Cada espectro individual se divide por su área y después se suman

3.2 Análisis de muestras de acero mediante FESEM

En la Figura 3 se distinguen los cráteres producidos por el haz láser. En el Anexo 7 se muestran más imágenes. Como se observa la superficie presenta distinta coloración, las bandas de color más oscuro se deben al recubrimiento que llevaban las muestras, posiblemente algún tipo de barniz o pintura ya que la composición indicada por el FESEM en estos puntos presentaba cantidades significativas de elementos no presentes o presentes en muy baja concentración en el acero: Cl, Ti, Ca y Na. La concentración de Al y de Si era mucho mayor que en la superficie más blanca o en el interior del cráter donde sólo se detectaban esos dos elementos a parte del Fe.

Con los radios de cráter mostrados, la energía del pulso (45 mJ) y la duración del pulso (7.7 ns) se calcula la irradiancia. El valor obtenido fue de 1.76 GW/cm^2 .

FIGURA 3. Superficie de la muestra de acero y cráteres formados



3.3 Análisis de muestras de acero mediante LIBS-CL

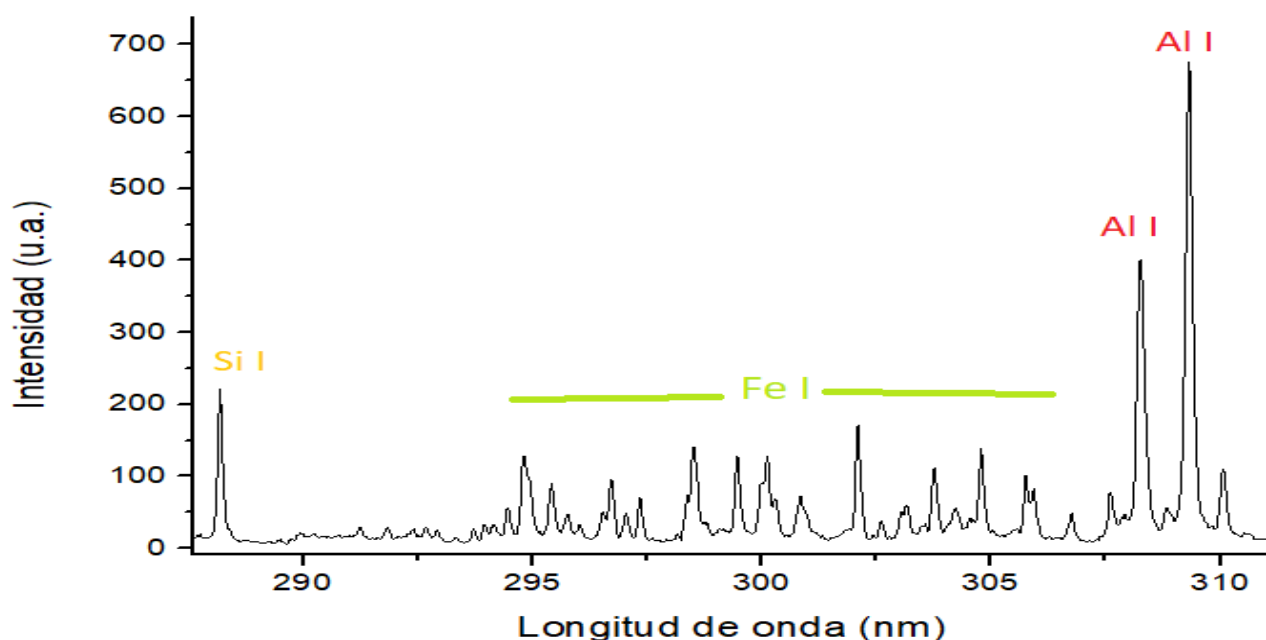
Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.3.4 se obtuvieron los resultados de la composición de las muestras de acero.

Espectro de la muestra.- El espectro sobre el que se aplica la CL es la combinación de los 90 espectros generados utilizando la normalización 7 y multiplicando todas las intensidades por 10000 para que sea más sencillo su tratamiento con los programas.

Identificación de líneas.- Los elementos procedentes de la muestra que se identificaron claramente fueron Fe, Si, Al y Mn. El hierro es un elemento que presenta una gran cantidad de líneas de la especie excitada y de la ionizada, además al ser una muestra de acero su concentración es muy

elevada. Esto hace que el espectro sea complejo y que sea difícil encontrar señales adecuadas para los otros elementos en las que no esté interfiriendo alguna de Fe. Tanto Si como Al presentaban una buena cantidad de señales pero tan solo de la especie excitada ya que al tratarse de semimetales sus energías de ionización son más elevadas. Para el Mn no se encontraron muchas señales adecuadas debido a su baja concentración pero las había tanto de la especie excitada como de la ionizada. También se detectó Cr y Cu, pero con muy pocas señales que hacían que los cálculos sobreestimasen mucho su concentración, por lo que no se cuantificaron finalmente. En la Figura 4 se muestra un fragmento del espectro con las líneas identificadas, en el Anexo 8 se presentan el resto.

FIGURA 4. Fragmento del espectro de la muestra 2 con las señales identificadas



Elección de las líneas utilizadas para el cálculo.- Las líneas espectrales utilizadas para determinar la temperatura del plasma y la composición de la muestra se eligen teniendo en cuenta una serie de criterios:⁴⁰

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.

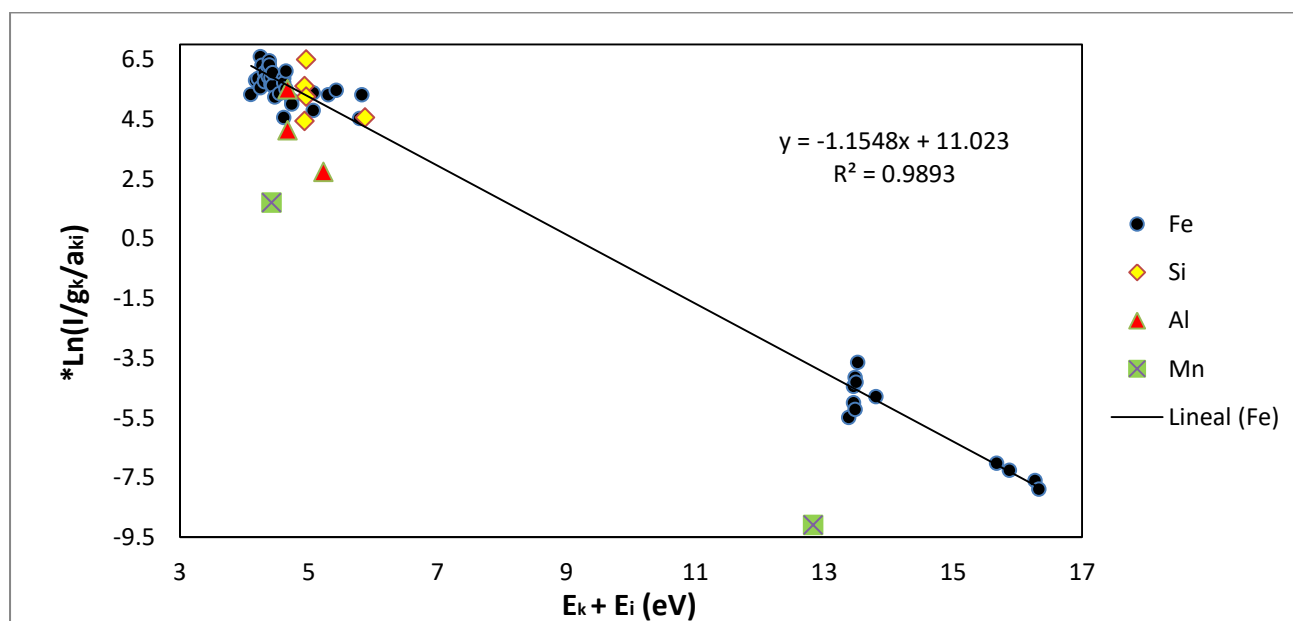
Por no cumplir alguna de estas condiciones se quitaron varias de las líneas que se habían identificado inicialmente, las líneas utilizadas para la cuantificación de metales en acero mediante LIBS-CL se encuentran en la Tabla 5.

TABLA 5. Líneas espectrales utilizadas en el cálculo

Especie	Número líneas	Longitud de onda (nm)
Fe I	34	351.38 , 356.54, 358.12, 361.88, 363.15, 364.78, 372.76, 373.49, 374.95, 375.82, 379.50, 381.58, 382.04, 385.00, 387.25, 390.29, 396.93, 399.74, 400.52, 404.58, 406.36, 407.17, 413.21, 418.18, 421.03, 426.05, 427.18, 428.24, 430.79, 431.51, 432.58, 438.35, 440.48, 441.51
Fe II	12	268.48, 269.26, 270.39, 271.44, 272.75, 274.32, 274.65, 275.93, 275.33, 275.57, 276.18 , 294.44
Si I	5	243.51, 250.69, 251.43, 251.61, 251.92
Al I	4	236.71 , 265.24, 266.04, 308.22
Mn I	1	280.11
Mn II	1	348.29

Representación de Saha-Boltzmann.- Con las líneas mostradas en la Tabla 5, su intensidad, sus parámetros espectrales y las densidades electrónicas calculadas que se muestran en la Tabla 6 se realiza la representación de Saha-Boltzmann para cada una de las muestras. La Figura 5 es de la muestra 2, los puntos de la derecha corresponden a las transiciones entre estados del elemento ionizado y las de la izquierda a las del elemento neutro.

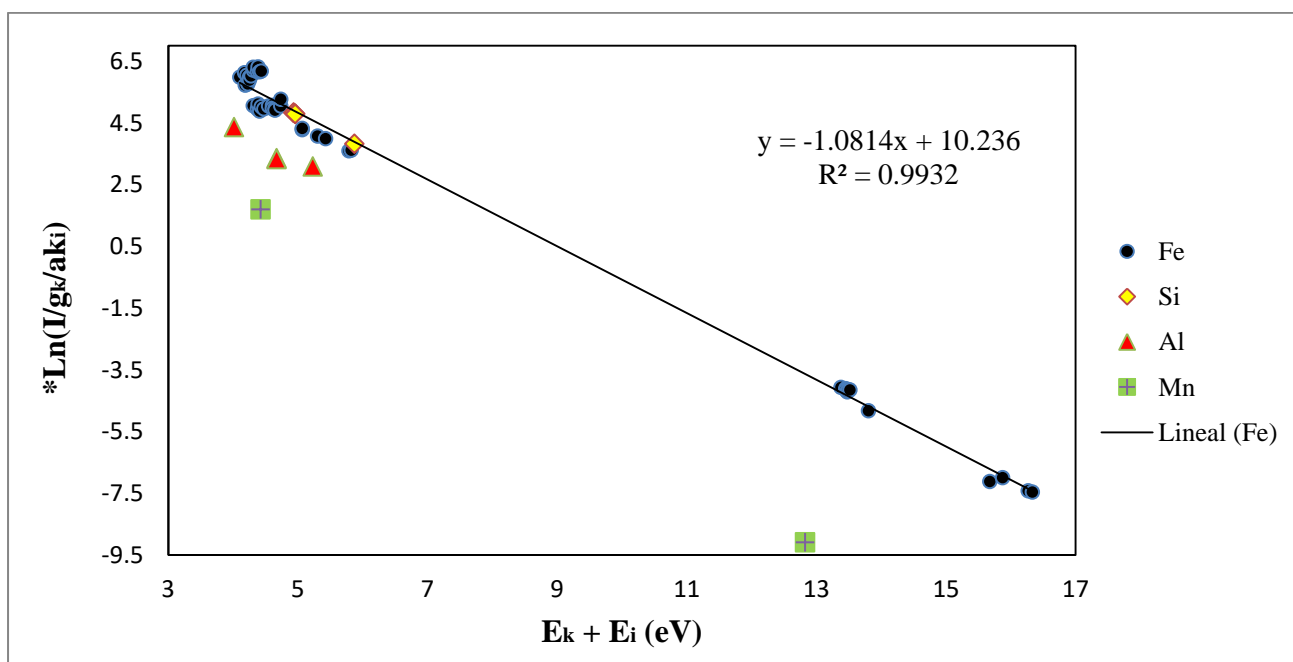
FIGURA 5. Representación de Saha-Boltzmann de la muestra 2



La temperatura electrónica del plasma se calcula a partir de la pendiente de la recta que forman las señales del Fe ya que es el elemento mayoritario y el que presenta con diferencia una mayor cantidad de líneas espectrales.

Corrección de la autoabsorción.- Si a esta misma muestra se le aplica el método de referencia interna para corregir la autoabsorción descrito en el apartado 2.3.5 se genera la Figura 6. Las líneas que se han utilizado como referencia son aquellas resaltadas en la Tabla 5. En el Anexo 9 pueden verse los coeficientes de autoabsorción y las intensidades corregidas para las líneas de Fe II como ejemplo.

FIGURA 6. Representación de Saha-Boltzmann de la muestra 2 aplicando IRSAC



Como puede observarse en la Figura 6, tras la corrección, los puntos correspondientes a las señales de Fe se adaptan mejor a una línea recta, el coeficiente de correlación R^2 crece. Las señales de Si y de Al también presentan linealidad, en la representación hecha sin corregir estas se encontraban mucho más dispersas, no seguían una tendencia clara.

Las temperaturas del plasma obtenidas mediante LIBS-CL y CL-IRSAC y las densidades electrónicas calculadas para las 5 muestras se presentan en la Tabla 6.

TABLA 6. T_e antes y después de la corrección de SA y N_e para las 5 réplicas

Elemento	M1	M2	M3	M4	M5
T_e (K)	10409.60	10034.76	9990.66	10227.40	10194.90
T_e Corregida (K)	10476.90	10713.64	10585.99	10754.26	10760.06
N_e (cm ⁻³)	1.12×10^{17}	1.12×10^{17}	1.13×10^{17}	1.13×10^{17}	1.12×10^{17}

Como puede observarse en la Tabla 6 las temperaturas calculadas después de la corrección son más elevadas y la varianza entre las réplicas es menor. Las densidades electrónicas se encuentran dentro del rango propuesto por McWhirter para estar en LTE.

Resultados de composición para la muestra.- Con los valores de T_e y N_e de la Tabla 6 y el resto de parámetros necesarios de cada línea espectral se calcula la concentración de cada elemento en cada una de las réplicas y la concentración media con su incertidumbre se compara con el valor de referencia para el acero. Los resultados se muestran en las Tabla 7. En el Anexo 10 se encuentran los resultados obtenidos para cada una de las réplicas.

TABLA 7. Resultados para la muestra de acero y concentración nominal

Elemento	CL (%)	CL + IRSAC (%)	Valor de referencia (%)
Fe	88.15 ± 2.56	95.61 ± 1.55	95.79
Si	5.87 ± 0.89	3.03 ± 0.45	3.01
Al	5.43 ± 1.88	0.93 ± 0.10	0.98
Mn	0.42 ± 0.20	0.33 ± 0.24	0.17

Los intervalos de confianza al 95% se han calculado combinando la incertidumbre instrumental y la incertidumbre de la calibración. La primera obtenida a partir de los resultados de cada una de las réplicas y la segunda a partir de la incertidumbre de la pendiente de la recta formada por las líneas espectrales del Fe en las representaciones de Saha-Boltzmann.

Como puede observarse en la Tabla 7 la exactitud y la precisión mejoran ostensiblemente utilizando el método de la referencia interna. Los resultados obtenidos con este método son muy buenos salvo para el Mn que sigue estando sobreestimado y además presenta una incertidumbre grande previsiblemente por ser el elemento que está en una concentración más baja y haber utilizado tan sólo dos líneas espectrales en su cálculo.

4. 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: *LIBS con espectrómetro Echelle e iCCD*, con cámara de muestra, donde se han optimizado los parámetros instrumentales: energía del pulso láser, tiempo de retraso y tiempo de medida así como la manera de combinar los espectros para obtener el mejor espectro posible de muestra de acuerdo a la relación señal/ruido más favorable mediante un diseño factorial central compuesto. Los resultados óptimos han sido:

Energía del pulso	Tiempo de retraso de lectura	Tiempo de medida	Normalización del espectro
45 mJ	1250 ns	800 ns	Cada espectro individual se divide por su área y después se suman

2. Se ha empleado FESEM para estudiar la morfología de la superficie de las muestras de acero detectando claramente la presencia de unas capas de recubrimiento en la muestra y permitiendo calcular, a partir de la medida del radio de los cráteres formados, la irradiancia, que fue de 1.76 GW/cm².

3. Se han identificado la mayoría de las líneas espectrales en los espectros de las muestras de acuerdo a la base de datos NIST utilizando el software LIBS++. De entre todas ellas se han escogido las más adecuadas para la caracterización de acero mediante calibración “libre” y mediante calibración “libre” con referencia interna para corregir la autoabsorción. Las líneas utilizadas fueron las que se muestran a continuación:

Especie	Número líneas	Longitud de onda (nm)
Fe I	34	351.38 , 356.54, 358.12, 361.88, 363.15, 364.78, 372.76, 373.49, 374.95, 375.82, 379.50, 381.58, 382.04, 385.00, 387.25, 390.29, 396.93, 399.74, 400.52, 404.58, 406.36, 407.17, 413.21, 418.18, 421.03, 426.05, 427.18, 428.24, 430.79, 431.51, 432.58, 438.35, 440.48, 441.51
Fe II	12	268.48, 269.26, 270.39, 271.44, 272.75, 274.32, 274.65, 275.93, 275.33, 275.57, 276.18 , 294.44
Si I	5	243.51, 250.69, 251.43, 251.61, 251.92
Al I	4	236.71 , 265.24, 266.04, 308.22
Mn I	1	280.11
Mn II	1	348.29

4. Se han obtenido todos los datos necesarios para aplicar correctamente la calibración libre (CL) y se ha aplicado el método IRSAC obteniéndose los siguientes resultados:

Elemento	CL (%)	CL + IRSAC (%)	Valor de referencia (%)
Fe	88.15 ± 2.56	95.61 ± 1.55	95.79
Si	5.87 ± 0.89	3.03 ± 0.45	3.01
Al	5.43 ± 1.88	0.93 ± 0.10	0.98
Mn	0.42 ± 0.20	0.33 ± 0.24	0.17

5. Se ha demostrado la aplicabilidad de la CL para cuantificar metales en productos industriales como el acero, se ha puesto de manifiesto la necesidad de emplear un método para corregir la autoabsorción para obtener unos resultados más exactos y precisos.

5. Referencias

1. Malvezzi, A.M. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, s.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 3-28.
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.
3. 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, 59-87.
4. Cremers, D. A.; Chinni, R.C.; Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Capabilities and Limitations. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2009**, 44, 457–506.
5. 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.
6. 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.
7. Rezaei, F. Optically Thick Laser-Induced Plasmas in Spectroscopic Analysis. INTECH, Plasma Science and Technology-Progress in Physical States and Chemical Reactions, Chapter 13, 364-398, **2016**.
8. Sun, L.; Yu, H. Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method. *Talanta*, **2009**, 79, 388-395.
9. Pandhija, S.; Rai, N.K.; Rai, A.K.; Thakur S.N. Contaminant concentrations in environmental samples using LIBS and CF-LIBS. *Appl. Phys. B*. **2010**, 98, 231.
10. Díaz, D.; Hahn, D.W.; Molina, A. Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as a Measurement Technique for Evaluation of Total Elemental Concentration in Soils. *Appl. Spect.* **2012**, 66(1), 99-106.
11. Rehan, I.; Kham, M.Z.; Reham, K.; Mateen, A.; Farooour, M.A.; Sultana, S.; Faroor, Z. Determination of toxic and essential metals in rock and sea salts using pulsed nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Optics*. **2018**, 57(2), 295-301.
12. B. Sallé, J.L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, G. Manhes, 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, 301–314.
13. Díaz Pace, D.M.; Miguel, R.E.; Di Rocco, H.O.; García, F.A.; Pardini, L.; Legnaioli, S.; Lorenzetti, G.; Palleschi, V. Quantitative analysis of metals in waste foundry sands by calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*. **2017**, 131, 58-65.
14. Shakeel, H.; Haq, S.U.; Aisha, G.; Nadeem, A. Quantitative analysis of Al-Si alloy using calibration free laser induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS). *Phys Plasmas*. **2017**, 24, 1-7.
15. Aguilera, J.A.; Aragón, C.; Cristoforetti, G.; Tognoni, E. Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copper-based alloy laser-induced plasma. *Spectrochim. Acta Part B*. **2009**, 64, 685-689.
16. M.V. Belkov, V.S. Burakov, V.V. Kiris, N.M. Kozhukh, S.N. Raikov. Spectral standard free laser microanalysis of gold alloys. *J. Appl. Spectrosc.* **2005**, 72, 376-381.
17. Iqbal, S.M.; Uddin, Z.; Ahmed, N.; Umar, Z.A.; Baig, M.A. On the compositional analysis of Coal using calibration free laser induced breakdown spectroscopy. *Laser Phys*. **2019**, 29(3).

18. Shahm M.L.; Pulhani, A.K.; Gupta, G.P.; Suri, M. Quantitative elemental analysis of steel using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Optics*. **2012**, 51(20), 4612-4621.
19. Gerhard, C.; Hermann, J.; Mercadier, L.; Loewenthal, L.; Axente, E.; Luculescu, C.R.; Sarnet, T.; Sentis, M.; Viöl, W. Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon. *Spectrochim. Acta Part B*. **2014**, 101, 32-45.
20. 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.
21. Kumar, R.; Rai, A.K.; Alamelu, D.; Aggarwal, S.K. Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS. *Environ. Monit. Assess.* **2013**, 185(1), 171-180.
22. Pandhija, S.; Rai, A.K. In situ multielemental monitoring in coral skeleton by CF-LIBS. *Appl. Physics B*. **2009**, 94(3), 545-552.
23. 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.
24. Noll, R.; Sturm, V.; Aydin, U.; Eilers, D.; Gehlen, C.; Hohne, M. ; Lamott, A.; Makowe, J.; Vrenegor, J. Laser-induced breakdown spectroscopy-From research to industry, new frontiers for process control, *Spectrochim. Acta Part B.*, **2008**, 63, 1159-1166.
25. Agrawal, R.; Kumar, R.; Rai, S.; Pathak, A.K.; Rai, A.K.; Rai, G.K. LIBS: A Quality Control Tool for Food Supplements. *Food Biophys.* **2011**, 6, 527-533.
26. 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**.
27. Moncayo, S.; Rosales, J. D.; Izquierdo-Hornillos, R.; Anzano, J.; Caceres, 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.
28. Bilge, G.; Boyaci, I.H.; Eseller, K.E.; Tamer, U.; Cakir, S. Analysis of Bakery Products by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Food Chem.* **2015**.
29. Ferreira, E.C.; Menezes, E.A.; Matos, W.O.; Milori, D.; Nogueira, A.A.; Martin-Neto, L. Determination of Ca in breakfast cereals by laser induced breakdown spectroscopy. *Food Control*, **2010**, 21, 1327-1330.
30. Babos, D.V.; Virgilio, A.; Costa, V.C.; Donati, G.L.; Pereira-Filho, E.R. Multi-energy calibration (MEC) applied to laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, 33, 1753-1762.
31. Sun, L.X.; Yu, H.B.; Xin, Y.; Cong, Z.B. Quantitative analysis of Mn and Si of alloy steels by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2010, 30(12), 3186-3190.
32. Dong, F.; Chen, S.; Wang, Q.; Sun, L.; Yu, H.; Liang, Y.; Wang, J.; Ni, Z.; Du, Z.; Ma, Y.; Lu, J. Recent progress on the application of LIBS for metallurgical online analysis in China. *Front. Phys.*, **2012**, 7(6), 679-689.
33. Legnaioli, S.; Lorenzetti, G.; Pardini, L.; Palleschi, V.; Diaz Pace, D.M.; Garcia, F.A., Grassi, R.; Sorrentino, F.; Carelli, G.; Francesconi, M.; Francesconi, F.; Borgogni, R. Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling. *Spectrochim. Acta Part B.*, **2012**, 71-72, 123-126.
34. 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.

35. Zhang, T.; Wu, S.; Dong, J.; Wei, J.; Wang, K.; Tang, H.; Yang, X.; Li, H. Quantitative and classification analysis of slag samples by Laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS) coupled with support vector machine(SVM) and partial least square(PLS) methods, *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**.
36. Groisman, Y.; Gaft, M. Online analysis of potassium fertilizers by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B.* **2010**, 65, 744-749.
37. Pereira-Filho, E.D. in *Planejamento Fatorial em Química. Maximizando a obtenção de resultados*, Eds; Pereira-Filho, E.D. EdUFSCar, Sao Carlos, Brasil, 2017.
38. Babos, D.V.; Barros, A.I.; Nóbrega, J.A.; Pereira-Filho, E.R. Calibration strategies to overcome matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy: Direct calcium and phosphorus determination in solid mineral supplements. *Spectrochim. Acta Part B.*, **2019**, 155, 90-98.
39. Gnanamoorthy, P.; Karthikeyan, V.; Prabu, V.A. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) characterisation of the porous silica nanoparticulate structure of marine diatoms. *J. Porous. Mater.* **2013**, 225–233.
40. 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.

6. Anexos

Anexo 1. Patente del método LIBS-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);
Allesandro 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) PI98A0023

(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.

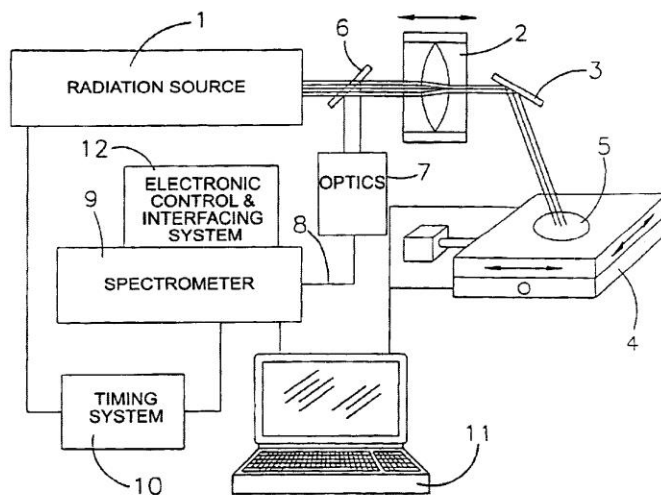
Primary Examiner—F. L. Evans

(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



Anexo 2. Normalizaciones evaluadas durante la optimización

Normalización 1 y 5: promedio y suma de los espectros, respectivamente.

Normalización 2 y 6: cada espectro individual se divide por su norma euclídea. Después de ello se calcula el promedio (2) o la suma (6) de los espectros.

Normalización 3 y 7: cada espectro individual se divide por su área (suma de la intensidad de todas las señales). Después se calcula la media (3) o la suma (7) de los espectros.

Normalización 4 y 8: cada espectro individual se divide por su valor de intensidad máximo. Después se calcula la media (4) o la suma (8) de los espectros.

Anexo 3. Valores de SNR y Di del Exp. 5 para las líneas espectrales y las normalizaciones estudiadas y valores de Dg para cada normalización.

Norm.	Línea espectral (nm), SNR								
	Si I 288.15	Al I 257.50	Al I 396.15	Mn I 404.14	Mn II 344.19	Fe I 432.58	Fe I 361.86	Fe I 278.81	Fe II 257.79
1	6.32	1.67	10.76	1.66	1.15	6.33	5.16	3.08	3.22
2	6.31	1.70	10.92	1.71	1.13	6.32	5.14	2.87	3.51
3	6.51	1.67	10.97	1.72	1.14	6.40	5.24	3.02	3.64
4	6.04	1.61	10.70	1.73	1.12	6.45	5.21	2.72	3.43
5	6.32	1.67	10.76	1.66	1.15	6.33	5.16	3.08	3.22
6	6.31	1.70	10.92	1.71	1.13	6.32	5.14	2.87	3.51
7	6.51	1.67	10.97	1.72	1.14	6.40	5.24	3.02	3.64
8	6.04	1.61	10.70	1.73	1.12	6.45	5.21	2.72	3.43
Max	6.51	1.70	10.97	1.73	1.15	6.45	5.24	3.08	3.64
Min	6.04	1.61	10.70	1.66	1.12	6.32	5.14	2.72	3.22

Norm.	Línea espectral (nm), Di									DG
	Si I 288.15	Al I 257.50	Al I 396.15	Mn I 404.14	Mn II 344.19	Fe I 432.58	Fe I 361.86	Fe I 278.81	Fe II 257.79	
1	0.58	0.76	0.24	0.00	1.00	0.04	0.22	1.00	0.00	0.43
2	0.58	1.00	0.80	0.71	0.36	0.00	0.00	0.41	0.70	0.51
3	1.00	0.72	1.00	0.92	0.78	0.59	1.00	0.82	1.00	0.87
4	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.68	0.00	0.50	0.35
5	0.58	0.76	0.24	0.00	1.00	0.04	0.22	1.00	0.00	0.43
6	0.58	1.00	0.80	0.71	0.36	0.00	0.00	0.41	0.70	0.51
7	1.00	0.72	1.00	0.92	0.78	0.59	1.00	0.82	1.00	0.87
8	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.68	0.00	0.50	0.35

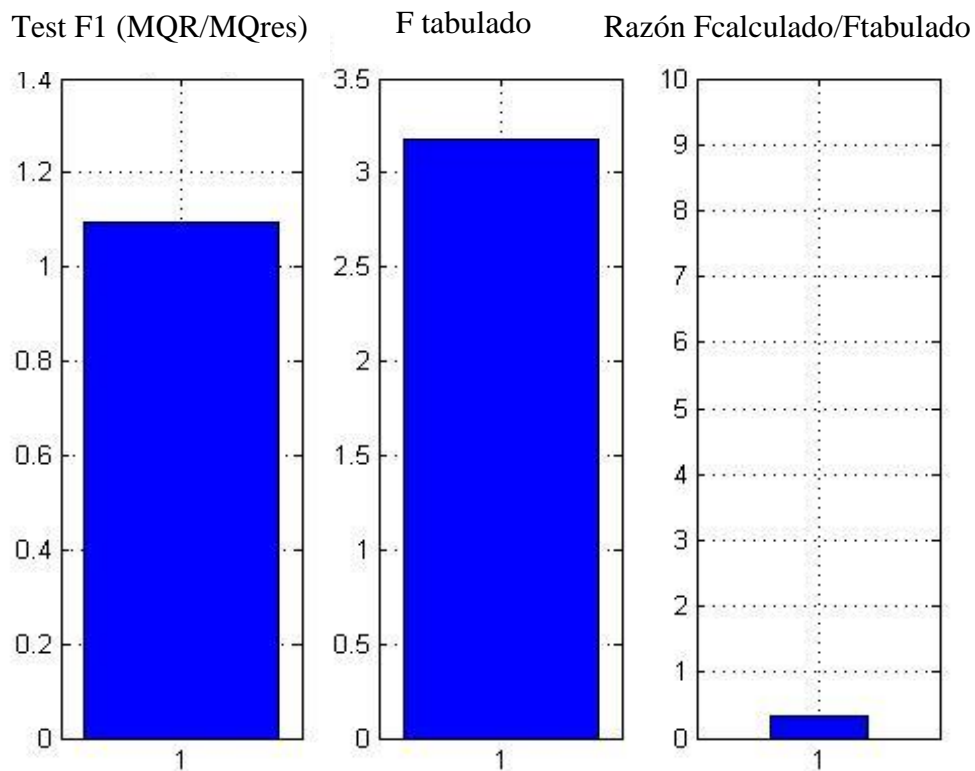
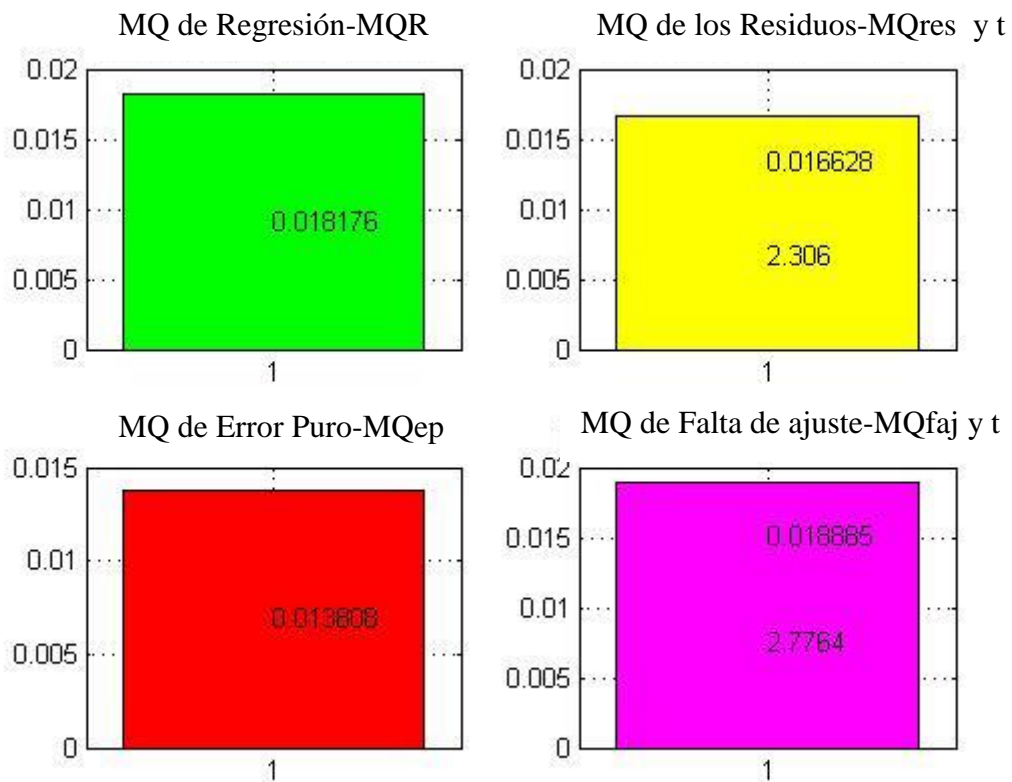
Anexo 4. Matriz X y Matriz Y utilizadas para calcular los coeficientes de regresión

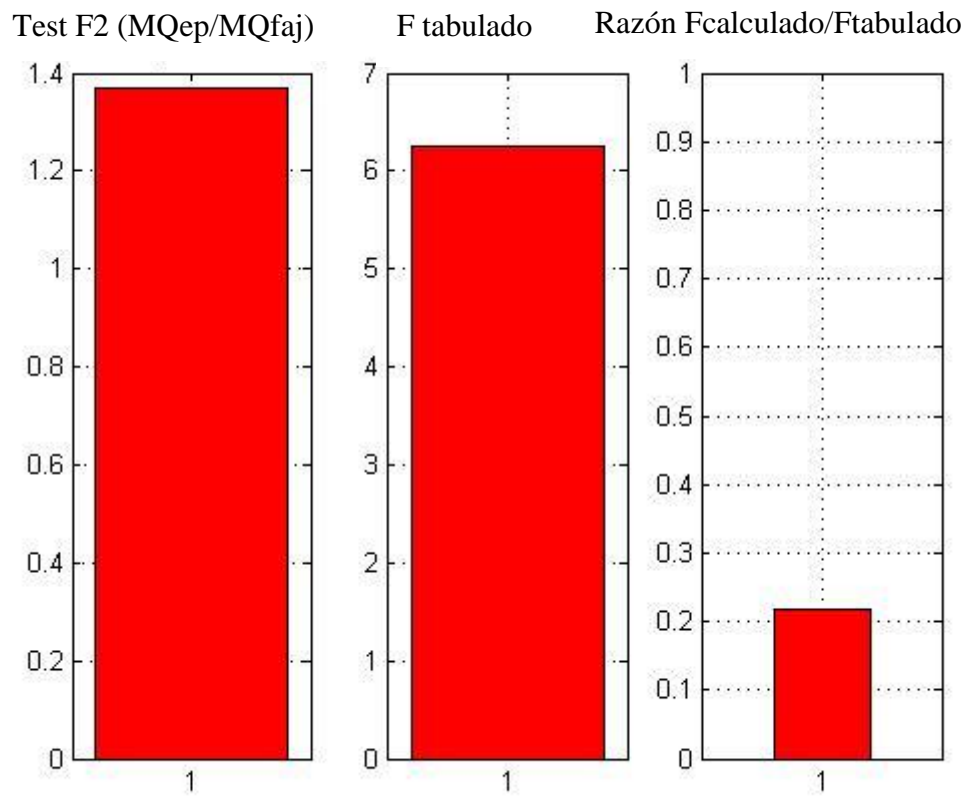
Matriz X		t° de retraso	t° de medida	Energía	Interacciones entre las variables					
Exp.	b0	b1	b2	b3	b11	b22	b33	b12	b13	b23
1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
3	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
4	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1
5	1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1
6	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
8	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
9	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	1	-1.49	0	0	2.22	0	0	0	0	0
15	1	1.68	0	0	2.82	0	0	0	0	0
16	1	0	-1.68	0	0	2.82	0	0	0	0
17	1	0	1.68	0	0	2.82	0	0	0	0
18	1	0	0	-1.68	0	0	2.82	0	0	0
19	1	0	0	1.68	0	0	2.82	0	0	0

Matriz Y	Normalizaciones, DG							
Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.51	0.55	0.59	0.44	0.51	0.55	0.59	0.44
2	0.43	0.51	0.77	0.31	0.43	0.51	0.77	0.31
3	0.68	0.59	0.67	0.33	0.68	0.59	0.67	0.33
4	0.67	0.49	0.57	0.36	0.67	0.49	0.57	0.36
5	0.43	0.51	0.87	0.35	0.43	0.51	0.87	0.35
6	0.44	0.59	0.74	0.35	0.44	0.59	0.74	0.35
7	0.32	0.60	0.68	0.52	0.32	0.60	0.68	0.52
8	0.53	0.62	0.71	0.49	0.53	0.62	0.71	0.49
9*	0.25	0.58	0.74	0.58	0.25	0.58	0.74	0.58
10*	0.20	0.70	0.72	0.55	0.20	0.70	0.72	0.55
11*	0.14	0.41	0.91	0.23	0.14	0.41	0.91	0.23
12*	0.41	0.37	0.68	0.49	0.41	0.37	0.68	0.49
13*	0.42	0.46	0.58	0.52	0.42	0.46	0.58	0.52
14	0.19	0.67	0.66	0.67	0.19	0.67	0.66	0.67
15	0.30	0.57	0.54	0.30	0.30	0.57	0.54	0.30
16	0.06	0.33	1.00	0.00	0.06	0.33	1.00	0.00
17	0.33	0.46	0.84	0.22	0.33	0.46	0.84	0.22
18	0.16	0.43	0.93	0.37	0.16	0.37	0.93	0.37
19	0.41	0.55	0.60	0.39	0.46	0.55	0.60	0.39

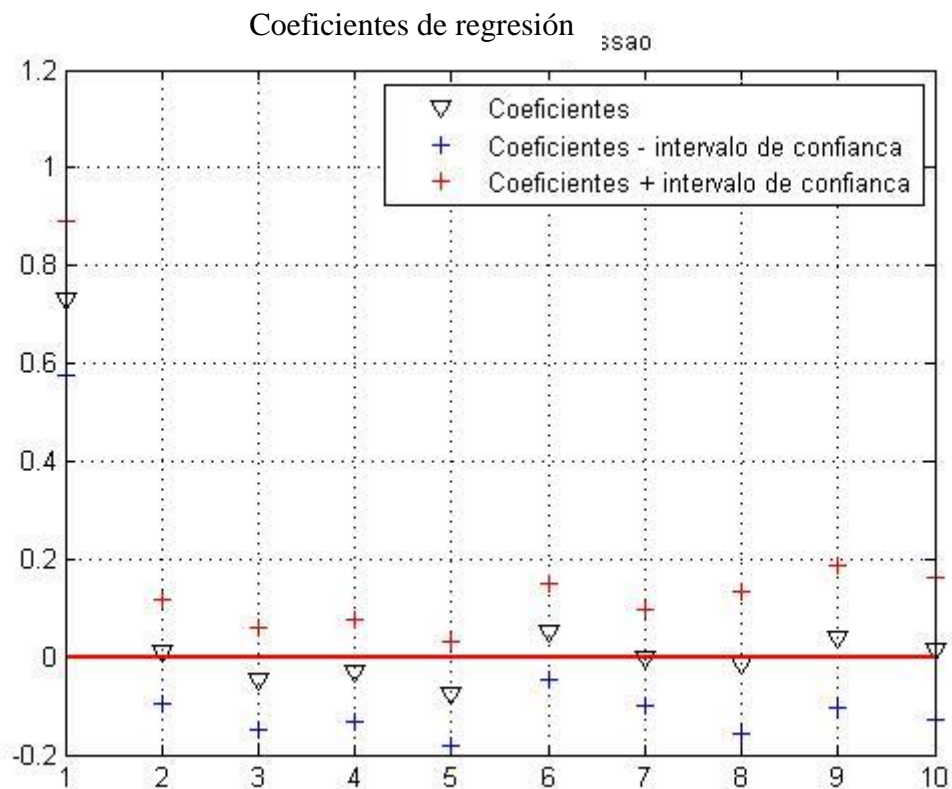
*Experimentos que son réplicas. Corresponden a un tiempo de retraso de 1250 ns, un tiempo de medida de 1900 ns y una energía de 35 mJ.

Anexo 5. Valores de las medias cuadráticas y tests F realizados para las normalizaciones 3 y 7

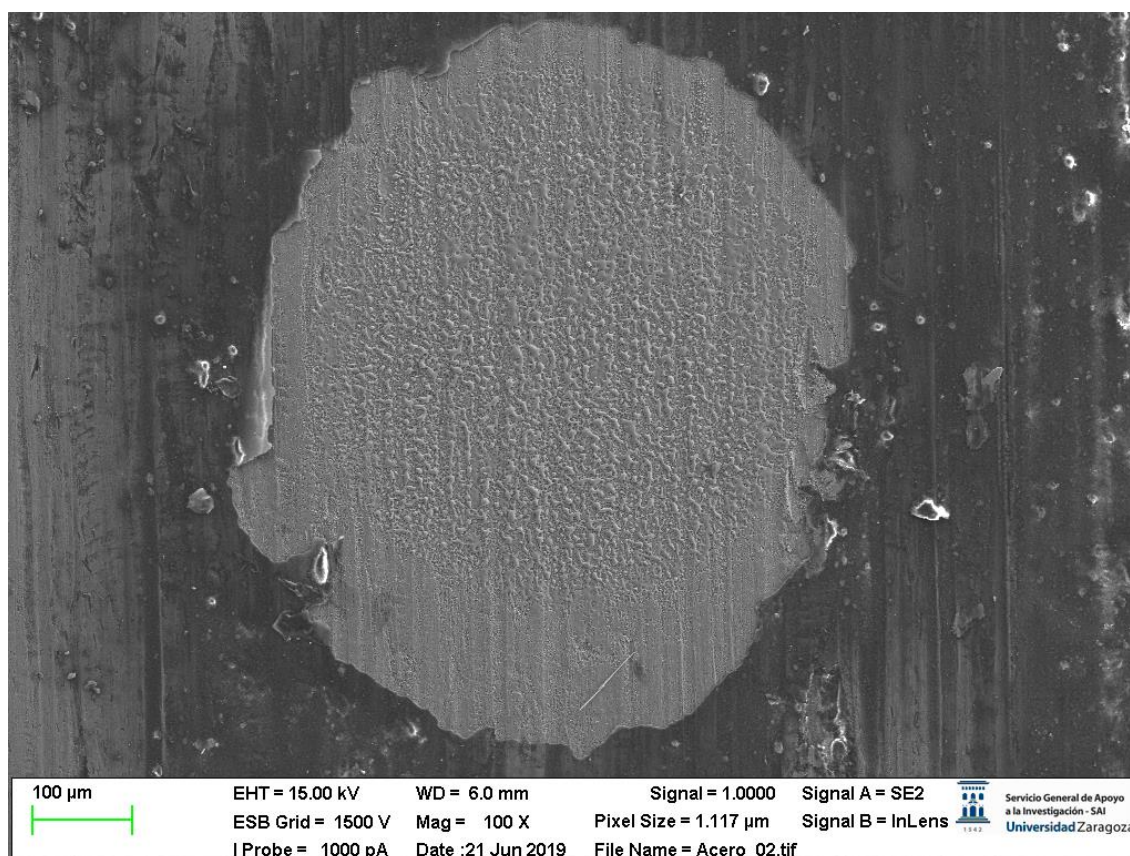
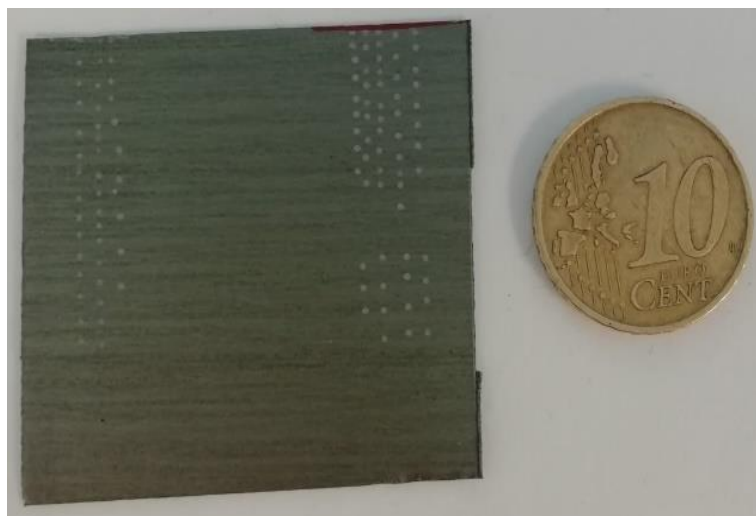


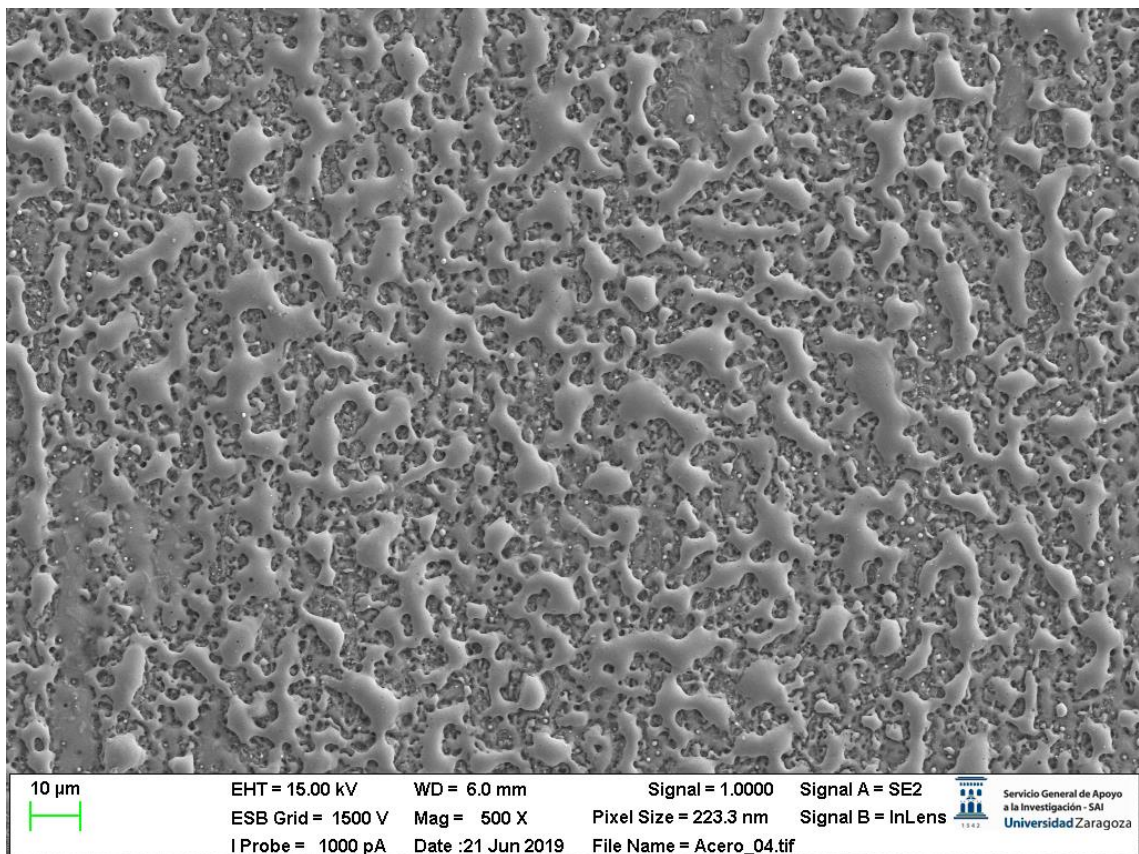
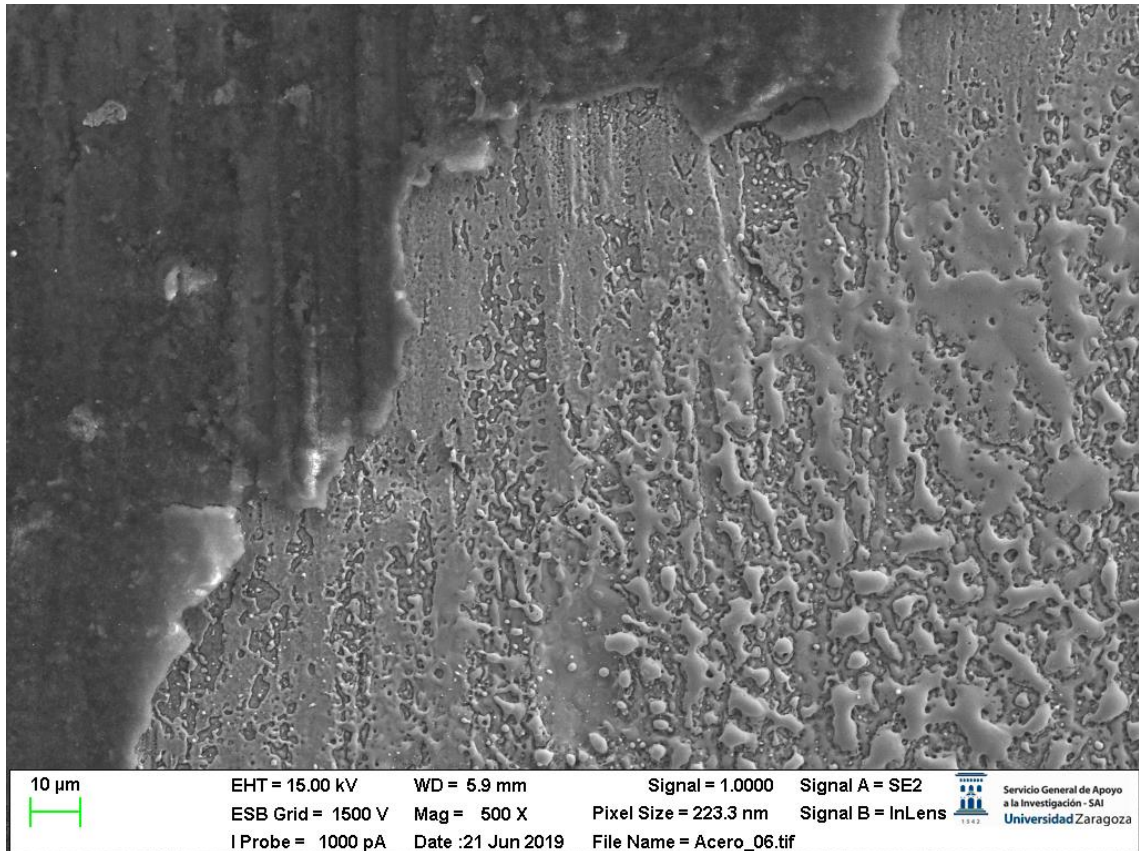


Anexo 6. Valores de los coeficientes de correlación con su intervalo de confianza para las normalizaciones 3 y 7

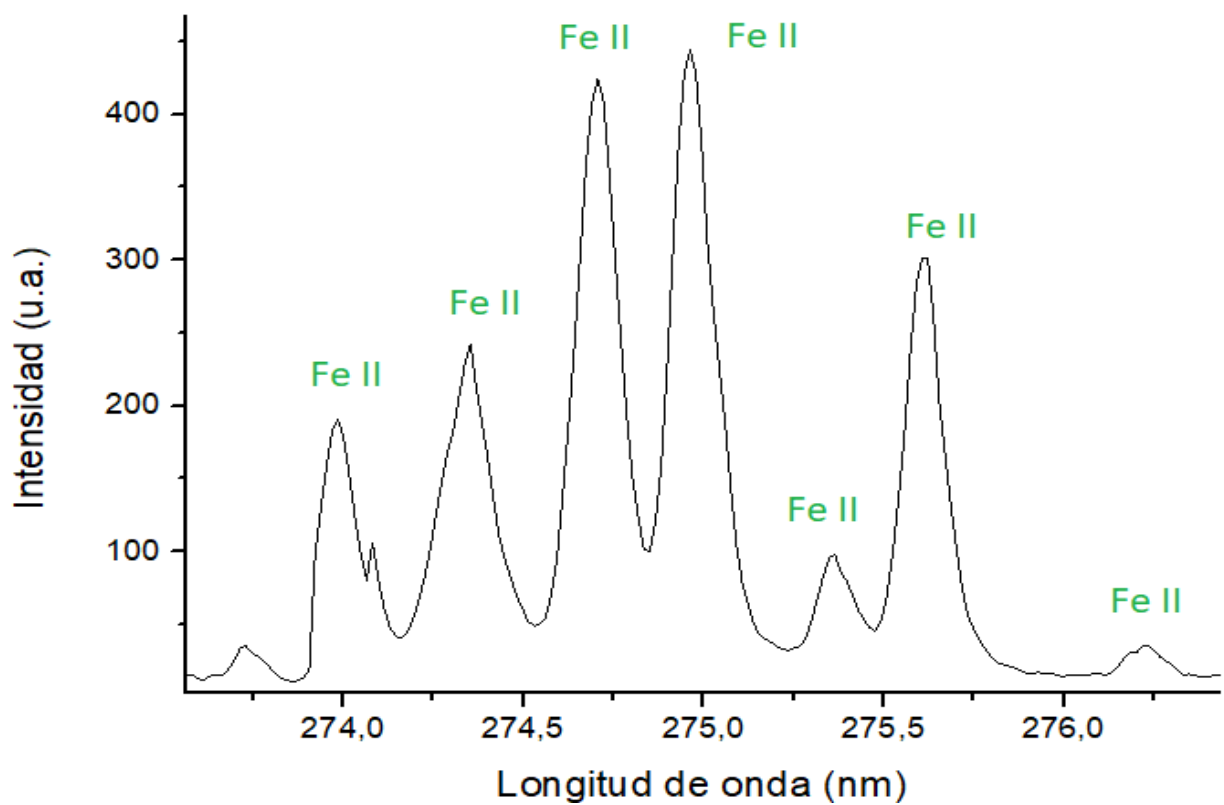
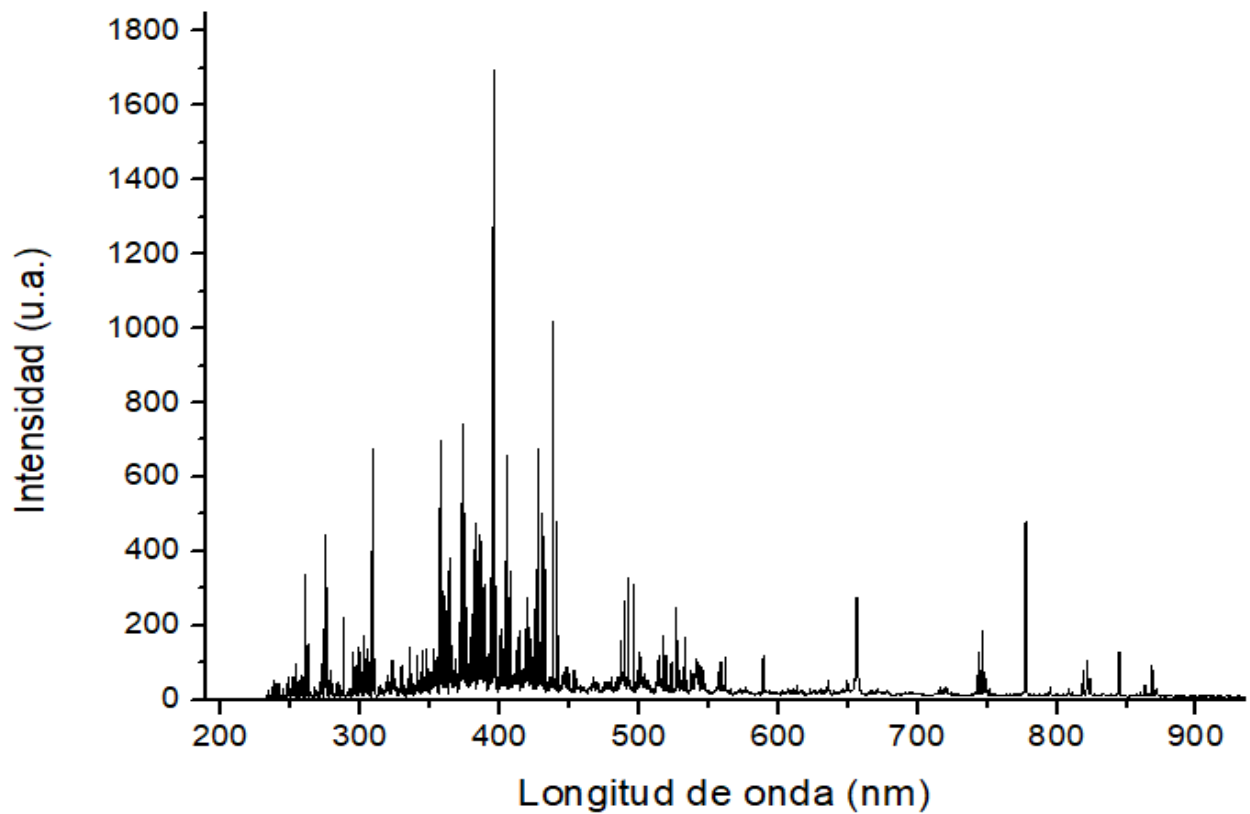


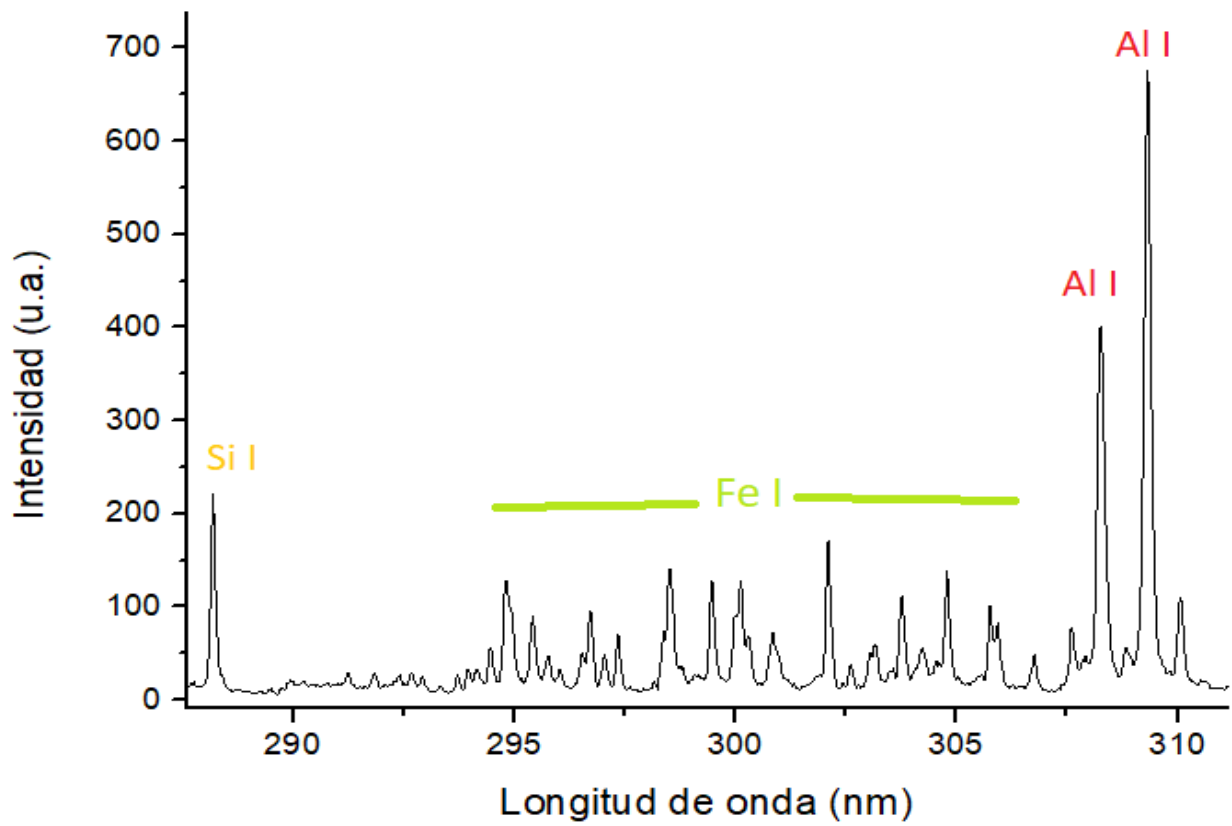
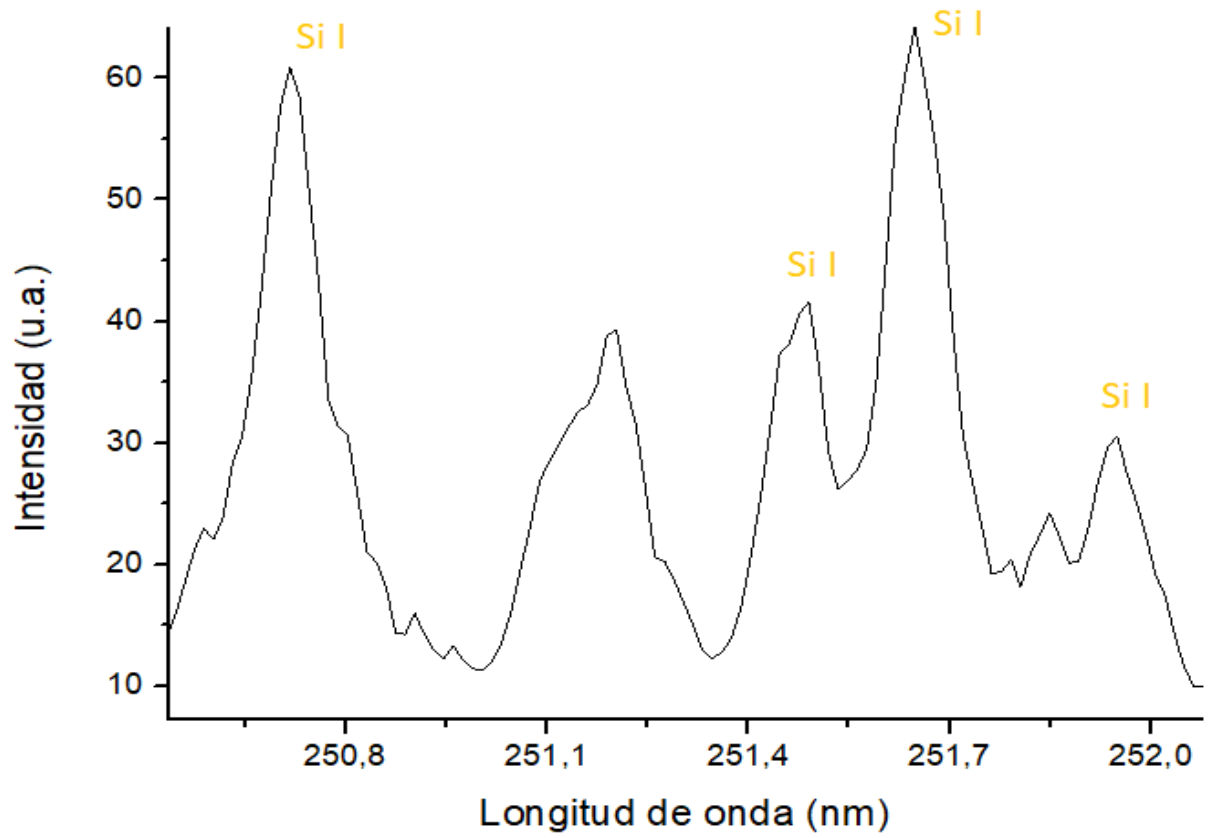
Anexo 7. Imagen de la muestra e imágenes producidas por FESEM

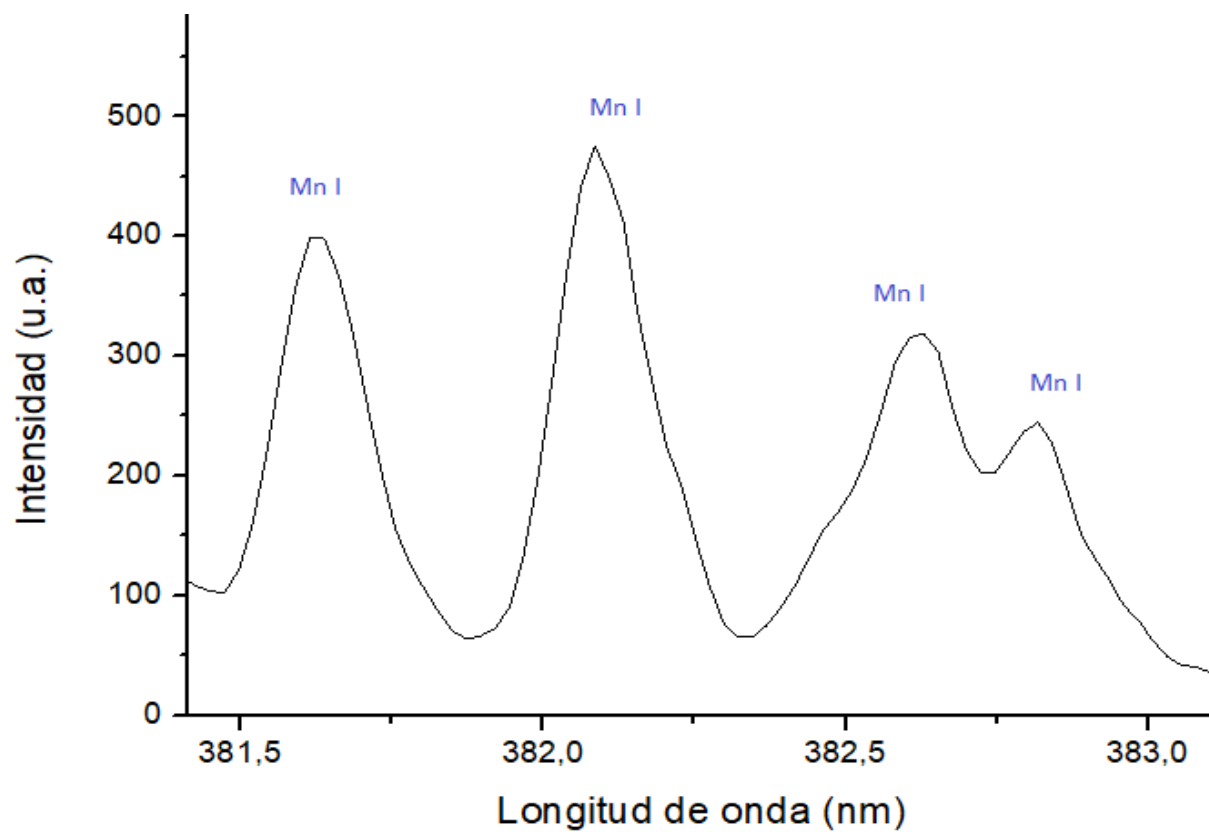
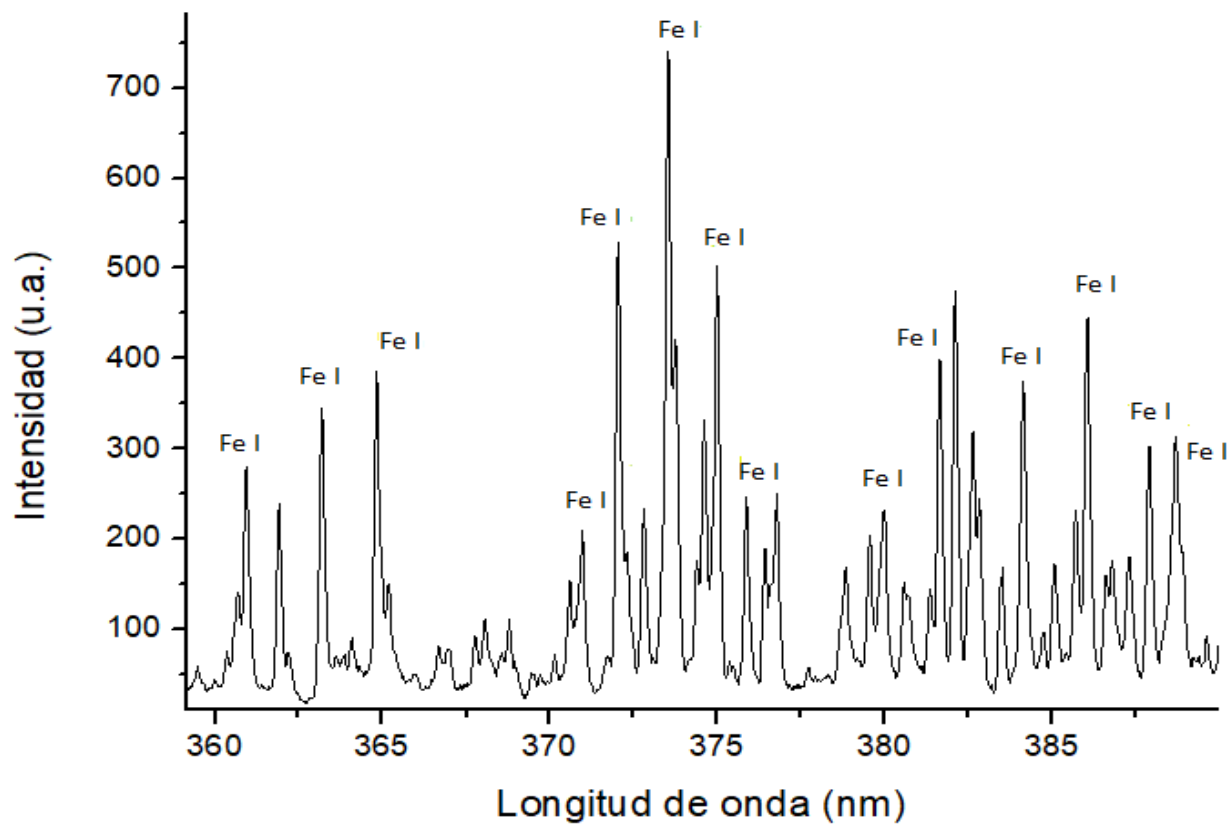




Anexo 8. Espectro de la muestra y fragmentos del mismo con señales identificadas







Anexo 9. Intensidad, parámetros espectrales, coeficiente de autoabsorción e intensidad corregida para las líneas espectrales de Fe II utilizadas

Longitud de onda (nm)	Intensidad (u.a.)	E_k (cm^{-1})	A_{ki} (10^8 s^{-1})	g_k	SA	Intensidad Corregida (u.a.)
268.48	18.73	68000	1.4	10	0.62	30.44
269.26	26.39	67500	1.2	12	0.78	33.63
270.39	25.66	64300	1.2	8	0.72	35.47
271.44	82.73	44800	0.55	6	0.41	199.67
272.75	64.07	45000	0.8	4	0.34	188.15
274.32	639.64	45300	1.8	4	1.58	405.51
274.65	539.33	45100	1.9	6	0.82	660.73
274.93	691.23	44800	2.1	8	0.68	1016.50
275.33	46.63	62700	1.2	8	1.05	44.62
275.57	319.32	44200	2.1	10	0.23	1384.76
276.18*	25.87	45000	0.11	4	1.00	25.87
294.44	48.51	47600	0.46	2	1.30	37.26

*Línea utilizada como referencia

Anexo 10. Resultados de composición para las muestras sin corrección de autoabsorción y con corrección de autoabsorción

Sin corregir la autoabsorción

Elemento	M1 (%)	M2 (%)	M3 (%)	M4 (%)	M5 (%)
Fe	87.74	90.36	86.18	87.96	88.53
Si	6.44	5.22	6.27	4.98	6.45
Al	5.35	3.57	7.26	6.56	4.39
Mn	0.47	0.21	0.3	0.5	0.61

Corrigiendo la autoabsorción

Elemento	M1 (%)	M2 (%)	M3 (%)	M4 (%)	M5 (%)
Fe	95.79	95.55	95.96	95.15	95.61
Si	3.01	3.25	2.49	3.45	2.95
Al	0.98	1.02	0.88	0.95	0.83
Mn	0.17	0.19	0.22	0.46	0.61