

MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS
UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Trabajo Fin de Máster

TÍTULO:

Desarrollo instrumental y de metodología
analítica para el análisis directo de sólidos
mediante LIBS

AUTOR:

César Álvarez Llamas

FECHA:

Julio 2012, Oviedo

CONTENIDO

<i>Contenido</i>	1
<i>Índice de Tablas y Figuras</i>	2
Tablas	2
Figuras	2
<i>Introducción</i>	4
Formación Plasma y Ablación laser	6
Emisión del plasma	9
Parámetros que influyen en la señal	11
<i>Objetivos</i>	16
<i>Desarrollo Experimental</i>	17
Montaje	17
Optimización y Caracterización del sistema de detección (Espectrómetro E iCCD)	24
Optimización del sistema LIBS	29
<i>Análisis Cualitativo</i>	33
<i>Análisis Cuantitativo</i>	40
<i>Conclusiones</i>	44
<i>Trabajos futuros</i>	45
<i>Bibliografía</i>	46

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS DEL LIBS _____	5
TABLA 2. DISTRIBUCIÓN TEMPORAL DE LOS PROCESOS DEL PLASMA INDUCIDO POR LÁSER _____	9
TABLA 3. CARACTERÍSTICAS DE LÁSER ND: YAG _____	19
TABLA 4. PROPIEDADES DE LA ICCD ANDOR ISTAR _____	22
TABLA 5. ECUACIÓN Y PARÁMETROS DEL AJUSTE _____	27
TABLA 6. CONDICIONES DE MEDIDA. DISTANCIA DE TRABAJO _____	29
TABLA 7. CONDICIONES MEDIDA. EVOLUCIÓN TEMPORAL DEL PLASMA _____	31
TABLA 8. COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS _____	33
TABLA 9. CONDICIONES DE MEDIDA _____	33
TABLA 10. LÍNEAS ESPECTRALES (NM) SELECCIONADAS, ASOCIADAS A LOS DIFERENTES ELEMENTOS. _	37
TABLA 11. COMPOSICIÓN MUESTRAS SERIE 2 _____	43

FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN SISTEMA LIBS. _____	4
FIGURA 2. PUBLICACIONES EN LIBS POR AÑO. FUENTE: WWW.SCOPUS.COM _____	5
FIGURA 3. PROCESO DE CREACIÓN DEL PLASMA. 1) INCIDENCIA DEL HAZ LÁSER. 2) ABSORCIÓN DEL LA ENERGÍA. 3) CREACIÓN DEL PLASMA 4) FIN DEL PULSO. EXPANSIÓN DEL PLASMA. CREACIÓN DE NANOPARTÍCULAS. 5) ENFRIAMIENTO DEL PLASMA. EXFOLIACIÓN. 6) FIN DEL PROCESO _____	7
FIGURA 4. EFECTO DE LA DURACIÓN DEL PULSO. FEMTOSEGUNDOS (ARRIBA) PICOSEGUNDOS (MEDIO) Y NANOSEGUNDOS (ABAJO) [34] _____	8
FIGURA 5. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA EMISIÓN DEL PLASMA. [24] _____	10
FIGURA 6. ESPECTRO DE EMISIÓN DE LIBS. LÍNEAS DE NA, 589.00 Y 589.59 NM EN LAS QUE SE COMPARA LOS EFECTOS DE LA AUTOABSORCIÓN. _____	10
FIGURA 7. COMPARACIÓN ENTRE LA SEÑAL A PRESIÓN ATMOSFÉRICA Y A 10-6 TORR. [27] _____	12
FIGURA 8. VARIACIÓN DE LA SEÑAL DE EMISIÓN LIBS AL AUMENTAR LA PRESIÓN. [28] _____	12
FIGURA 9. COMPARACIÓN DE SEÑALES EN DIVERSAS ATMOSFERAS, A) HELIO, B) NEON Y C) ARGON [26] _____	13
FIGURA 10. DISTRIBUCIÓN DE MG, C Y CA A LO LARGO DE UNA ESTALAGMITA.[30] _____	14
FIGURA 11. PERFIL EN PROFUNDIDAD [31] _____	14
FIGURA 12. RELACIÓN ENTRE EL NÚMERO DE PULSOS CON LA PROFUNDIDAD [31] _____	15
FIGURA 13. ESQUEMA SISTEMA EXPERIMENTAL LIBS _____	17
FIGURA 14. DISEÑO SISTEMA EXPERIMENTAL _____	18
FIGURA 15. SISTEMA EXPERIMENTAL _____	18
FIGURA 16. ESQUEMA LÁSER 4 NIVELES _____	19
FIGURA 18. ESPECTRÓMETRO CZERNY-TURNER _____	21
FIGURA 17. ESQUEMA SISTEMA RECOGIDA DE LUZ _____	21
FIGURA 19, ESQUEMA LECTURA CCD. A) FOTONES LLEGANDO A LA CCD. B) SE COMIENZA A LEER, SE TIENE EN CUENTA ÚNICAMENTE UNA FILA. C) EN ESTA FILA SE VA MIDIENDO CADA COLUMNA POR SEPARADO. _____	22
FIGURA 20. ESQUEMA ICCD _____	22
FIGURA 21. CELDA DE ABLACIÓN _____	24
FIGURA 22. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA SEÑAL DE EMISIÓN DE LAS LAMPARAS _____	25
FIGURA 23. EFICIENCIA NORMALIZADA. RED 1200 LÍNEAS/MM _____	25
FIGURA 24. EFICIENCIA NORMALIZADA. RED 2400 LÍNEAS/MM _____	26

FIGURA 25. COMPORTAMIENTO DE LA SEÑAL CON RESPECTO A LA GANANCIA	27
FIGURA 26. VARIACIÓN DE LA ANCHURA A MEDIA ALTURA CON RESPECTO LA GANANCIA	27
FIGURA 27. OPTIMIZACIÓN FWHM	28
FIGURA 28. COMPORTAMIENTO DE LA SEÑAL CON RESPECTO AL TIEMPO DE EXPOSICIÓN	28
FIGURA 29. EVOLUCIÓN DE LA SEÑAL CON RESPECTO AL PLANO FOCAL DEL OBJETIVO	29
FIGURA 30. POSICIÓN PLANO FOCAL	30
FIGURA 31. ESPECTRO CU CON INTERFERENCIAS ATMOSFÉRICA.	30
FIGURA 32. EVOLUCIÓN DE LA SEÑAL CON EL TIEMPO DE RETARDO	31
FIGURA 33. EVOLUCIÓN DE LA SEÑAL DE EMISIÓN FONDO CON EL TIEMPO DE RETARDO	32
FIGURA 34. EVOLUCIÓN DE LA SEÑAL/FONDO CON EL TIEMPO DE RETARDO	32
FIGURA 35. MUESTRAS DE VIDRIO	34
FIGURA 36. VARIACIÓN DE LA SEÑAL DE EMISIÓN DE AL I (394.40NM) Y DE SU RSD EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE PULSOS	34
FIGURA 37. ESPECTRO COMPLETO. MUESTRA A. 200-600 NM	35
FIGURA 38. ESPECTRO COMPLETO. MUESTRAS C, D Y F. 200-400 NM	36
FIGURA 39. ESPECTRO COMPLETO. MUESTRAS C, D Y F. 400-600 NM	36
FIGURA 40. LÍNEAS CARACTERÍSTICAS DE CADA ELEMENTO. MUESTRAS CONOCIDAS.	38
FIGURA 41. LÍNEAS CARACTERÍSTICAS- MUESTRA Z	39
FIGURA 42. EFECTOS DE MATRIZ. LÍNEA 330,26 ZINC. MUESTRAS A, D Y F	40
FIGURA 43. INTERFERENCIAS MG I (285.26 NM)	41
FIGURA 44. CALIBRACIÓN AL	41
FIGURA 45. CALIBRACIÓN CA	42
FIGURA 46. CALIBRACIÓN ALUMINIO. ENERGÍA = 100MJ/PULSO	42
FIGURA 47. CALIBRACIÓN PONDERADA MAGNESIO	43

INTRODUCCIÓN

LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), también conocida como LIPS (Laser-Induced Plasma Spectroscopy) o LSS (Laser Spark Spectroscopy), es una técnica analítica de espectroscopia de emisión óptica que permite realizar análisis multielementales de muestras en los estados sólido, líquido o gaseoso[1].

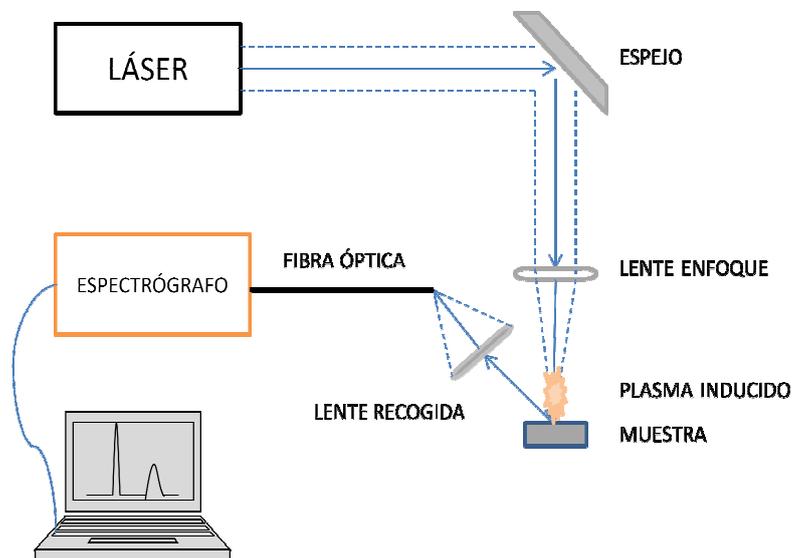


Figura 1. Representación esquemática de un sistema LIBS.

El sistema experimental LIBS (Figura 1) utiliza un láser de baja energía (\sim cientos de mJ por pulso) enfocado sobre la muestra en un pequeño área ($\sim \mu\text{m}^2$), para generar un plasma que vaporiza una pequeña cantidad de muestra. En el mismo proceso de creación del plasma se producen también los procesos de excitación y emisión, a partir de los cuales se puede obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de la composición química de la muestra. Para esto hay que suponer que la composición del plasma es representativa de la composición de la muestra.

Esta técnica nació poco después de la invención del primer láser de rubí, durante la década de 1960. Durante los siguientes años, si bien se realizó una investigación constante en el tema, fue una técnica poco utilizada debido al coste relativamente alto de equipo necesario; sin embargo durante los últimos años el número de publicaciones ha crecido exponencialmente (ver Figura 2) como resultado del abaratamiento de la tecnología necesaria y de su excelente potencial analítico[2].

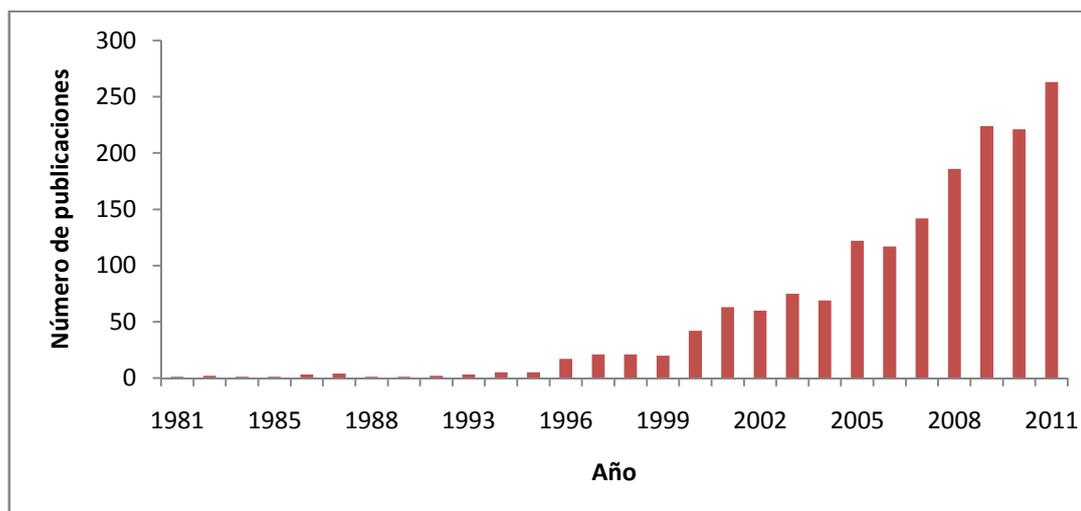


Figura 2. Publicaciones en LIBS por año. Fuente: www.scopus.com

En la Tabla 1 se recogen las principales ventajas analíticas de la técnica LIBS [3], destacando la mínima o nula preparación de la muestra, la elevada resolución espacial, y la capacidad de análisis multielemental, molecular e isotópico. Sin embargo, como para cualquier técnica analítica, existen ciertas desventajas. La más significativa son los efectos de matriz; es decir, la composición de la muestra, especialmente la composición de la matriz, influye en la señal de los elementos presentes, provocando una pérdida de linealidad en la relación intensidad-concentración; esto dificulta la cuantificación mediante rectas de calibración. Otra de las limitaciones es que la reproducibilidad disparo-disparo del LIBS no es demasiado buena, normalmente mayores del 5%, por lo que en ciertas ocasiones se requiere tratamiento de los datos, (normalización de la señal, uso de patrón interno...) para compensar irregularidades, tanto en el pulso laser como en el plasma. Al tratarse normalmente de un plasma en aire, esta técnica presenta interferencias debidas a la contribución del gas ambiental; también existe una dependencia de la información analítica obtenida con respecto a la distribución elemental en la muestra, ya que es necesario que la superficie sea representativa de la composición de toda la muestra. Por último si la irradiancia no es demasiado elevada, se puede sufrir ablación selectiva, que conlleva que la composición estequiométrica del plasma no es representativa de la composición de la muestra [4].

Tabla 1. Características del LIBS

Mínima o nula preparación de la muestra	Las muestras apenas requieren preparación, siendo posible realizar medidas sin pre tratamiento.
Análisis de sólidos con resolución espacial	Además de resolución espacial, el LIBS permite realizar análisis en profundidad de muestras solidas. [14]
Análisis remoto	Existen equipos LIBS que permiten medir a distancias cercanas a 100 m [2]
Compatibilidad con otras técnicas	La técnica LIBS se puede combinar con diversas técnicas, como LIF (Laser Induced Fluorescence), para validar o complementar los resultados

Capacidad de análisis multivariante	Debido a la capacidad de tomar espectros en varias regiones se puede realizar un análisis multivariante para extraer información [15]
Sencillo, portátil, compacto, barato	La instrumentación necesaria es relativamente barata en comparación con otras técnicas, además de existir equipos portátiles que permiten el trabajo de campo. [16]
Mínimamente destructivo	Debido a la pequeña cantidad de material arrancado se puede considerar como una técnica muy poco destructiva.
Capacidad de análisis molecular	LIBS permite la medida de espectros moleculares [17]
Capacidad de análisis isotópico	Es posible la media de relaciones isotópicas [18].
Calibración absoluta	CF-LIBS (Calibration Free-LIBS) nos permite realizar una aproximación absoluta de las medidas, si bien aún necesita correcciones. [19]

Los campos de aplicación del LIBS son muy variados e integran distintas ramas de conocimiento; algunos ejemplos de los campos de aplicación son los siguientes: análisis de obras de arte[5], aplicaciones de exploración espacial [6], detección de explosivos, armas químicas y biológicas [7], [8], clasificación de fármacos [9], análisis medioambiental [10], identificación de cepas bacteriológicas [11], análisis de vasijas nucleares [12], detección de compuestos metálicos en la industria [13], ...

FORMACIÓN PLASMA Y ABLACIÓN LASER

El proceso de creación y formación del plasma inducido por laser (LIP) no está todavía completamente explicado. Existen un gran número de modelos teóricos y numéricos en la literatura, y normalmente es necesario más de uno para explicar el proceso completo [20]. La dificultad de modelización estriba en la gran cantidad de variables experimentales que influyen en las propiedades del plasma, las cuales provienen tanto de las propiedades de la muestra como de los parámetros propios del haz laser.

No es el objetivo de este trabajo exponer detalladamente los procesos físicos de creación y expansión del LIP; por lo que únicamente se dará una visión general. En la descripción posterior se considerará principalmente que los procesos se realizan sobre muestras solidas con pulsos láser de nanosegundos.

A continuación se ilustra de forma muy esquemática en la Figura 3 el proceso de formación del plasma y de ablación del material. Al irradiar una muestra sólida con un haz láser de suficiente potencia, la absorción de la radiación incidente provoca un aumento de la temperatura casi instantánea en la muestra (Figura 3, Puntos 1) y 2)); que producirá la fusión y posterior evaporación de la muestra. Existe una irradiancia mínima debajo de la cual no se produce la vaporización del material (Figura 3, Punto 3).

Esta irradiancia viene dada por las propiedades térmicas de la muestra y la duración del pulso. Como la disipación de la energía en las capas superiores del material es más lenta que la anchura del pulso láser, en el caso de ns-láser, las capas inferiores alcanzan temperaturas y presiones que provocan una explosión en la superficie.

Debido a las elevadas temperaturas alcanzadas en el vapor, se producen electrones libres. Una vez que la densidad de electrones es suficientemente alta, estos absorben la radiación del haz láser incidente, principalmente mediante un mecanismo de *Bremsstrahlung* inverso, que provoca la absorción de un fotón por parte de los electrones libres. Este hecho implica el aumento de energía del electrón, la cual se pierde durante la colisión con átomos neutros e iones; por lo que se produce la ionización de las especies neutras generando nuevos electrones ($e^- + M \rightarrow 2e^- + M^+$) y un aumento importante del número de electrones en el plasma. Además de este proceso, la generación de electrones puede venir dada por la ionización multifotónica, es decir la absorción de varios fotones simultáneos por parte de átomos o moléculas, que provoca la ionización de estos. Este proceso es bastante improbable para longitudes de onda del haz mayores de $1 \mu\text{m}$; ya que debido a la baja energía de los fotones se necesitaría la absorción simultánea de varios centenares de fotones [21].

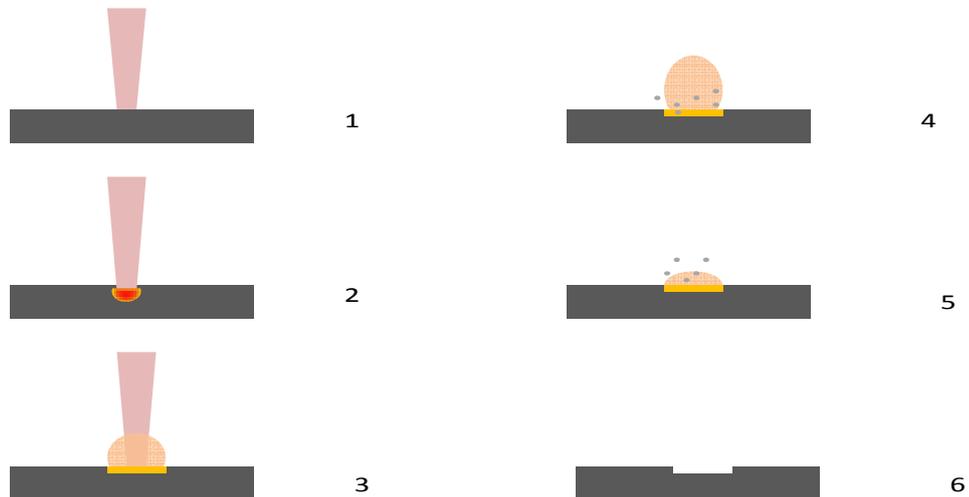


Figura 3. Proceso de creación del plasma. 1) Incidencia del haz láser. 2) Absorción de la energía. 3) Creación del plasma 4) Fin del pulso. Expansión del plasma. Creación de nanopartículas. 5) Enfriamiento del plasma. Exfoliación. 6) Fin del proceso

Al reducir la duración del pulso láser, como por ejemplo para el caso de pulsos de picosegundos o femtosegundos, estos procesos térmicos se reducen e incluso llegan a desaparecer, ya que la evaporación de la superficie de la muestra se produce de forma casi instantánea reduciendo la conducción térmica. Este efecto se puede observar al comparar los cráteres formados por pulsos de diferente duración. En la Figura 4 se puede ver como a medida que se disminuye la duración del pulso, la forma del cráter se vuelve más regular, y desaparece el anillo entorno al cráter que contiene material depositado proveniente de la ablación.

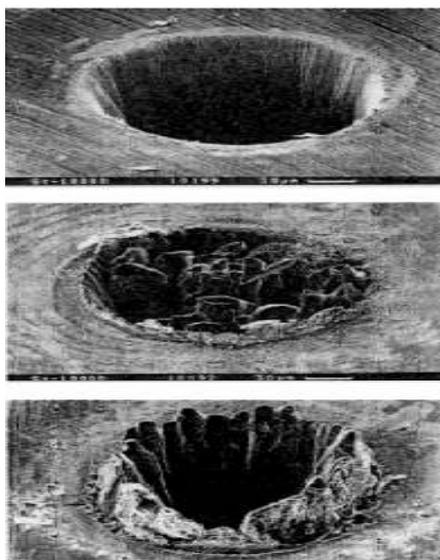


Figura 4. Efecto de la duración del pulso. Femtosegundos (arriba) picosegundos (medio) y nanosegundos (abajo) [34]

Para tiempos muy cortos los electrones ganan suficiente energía para excitar a estos átomos neutros e iones, provocando la creación del plasma. Durante esta fase el plasma se encuentra en un estado poco ionizado y es transparente al laser. Puede suceder que al aumentar la densidad electrónica el plasma se vuelva opaco y absorba la radiación incidente apantallando la muestra [22].

Aunque los plasmas inducidos por laser no se encuentren en equilibrio termodinámico debido a la elevada cantidad de colisiones entre partículas que tienen lugar, los procesos de excitación-desexcitación promovidos por mecanismo de colisión son mucho más probables que los debidos a procesos radiativos, y por lo tanto el LIP puede considerarse en equilibrio térmico local (LTE), lo que quiere decir que en regiones suficientemente pequeñas de la pluma se establece un equilibrio térmico entre electrones, iones y átomos neutros a una misma temperatura [22]. Considerar el plasma en un estado de LTE es la base de muchos estudios fundamentales sobre el LIP.

Después del proceso de creación del plasma comienza el proceso de expansión. Tras la finalización del pulso el plasma continúa expandiéndose en el ambiente. Este proceso está influenciado principalmente por las características del haz láser, que gobierna las propiedades iniciales del plasma, y en la atmosfera en la que se forme el plasma. La expansión rápida del plasma comprime el gas ambiental, creando una onda de choque característica por su sonoridad. Durante esta expansión la energía del plasma se transmite al ambiente mediante conducción térmica, emisión radiativa y calentamiento del gas ambiente debido a la onda de choque. Esto conlleva un enfriamiento del plasma. [1].

Como resultado del enfriamiento del plasma se comienzan a formar pequeñas nanopartículas debido a la condensación en el vapor (Figura 3. Punto 4)). Además pueden salir eyectadas micropartículas, provenientes de la superficie de la muestra debido a la creación de gradiente de presiones entre la superficie fundida y el plasma (Figura 3. Punto 5)). Asimismo se pueden expulsar partículas irregulares de mayor tamaño creadas debido a la ruptura de la muestra causada como consecuencia del estrés térmico que sufre [23].

La evolución temporal de los procesos de creación y expansión del plasma se puede resumir en la Tabla 2, que se muestra a continuación [22].

Tabla 2. Distribución Temporal de los procesos del plasma inducido por láser

	10 ⁻⁹ s	10 ⁻⁸ s	10 ⁻⁷ s	10 ⁻⁶ s	10 ⁻⁵ s	10 ⁻⁴ s	10 ⁻³ s
Vaporización Térmica							
Ablación No-térmica							
Apantallamiento del plasma							
Expansión del plasma							
Enfriamiento del plasma							
Formación de nanopartículas							
Eyección de micropartículas							

EMISIÓN DEL PLASMA

La emisión, o absorción, de radiación por parte del plasma se puede producir varios microsegundos después de la finalización del pulso láser. Esta radiación se emite debido a transiciones radiativas entre los estados ligados de los átomos, entre estados libre, o entre ambos. La energía de los estados libres no está cuantificada, por lo tanto la emisión entre estados libre-libre o libre-ligado producirá un continuo de radiación a lo largo de un amplio rango de longitudes de onda. Por el contrario, las transiciones entre estados ligado-ligado producirán líneas bien definidas en longitudes de onda concretas [22].

El espectro de emisión de un LIP puede diferenciarse en dos contribuciones. La contribución debida a radiación continua, y la contribución debida a las líneas espectrales.

El espectro continuo viene dado por la combinación de los efectos del Bremsstrahlung (transiciones libre-libre) y de la recombinación radiativa (transiciones libre-ligado). La intensidad debida a este tipo de emisión decae rápidamente, por esta causa se debe tomar las medidas con un cierto tiempo de retraso con el fin de no detectar la emisión del continuo.

En la siguiente figura (Figura 5), se puede ver la evolución de la señal de la emisión de este fondo continuo, además se representan los tiempos característicos de excitación y decaimiento de los iones, los átomos neutros y los compuestos moleculares.

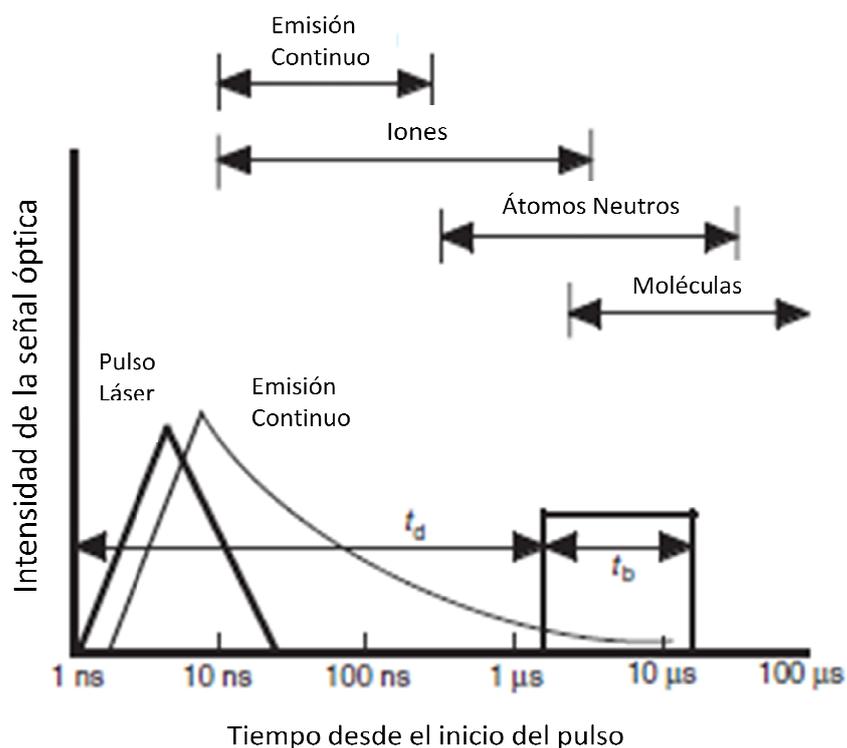


Figura 5. Evolución temporal de la emisión del plasma. [24]

En ocasiones, especialmente cuando se observan transiciones resonantes de átomos e iones, parte de la radiación emitida por las zonas internas del plasma puede ser absorbida por las capas externas. Este proceso se denomina *autoabsorción*. Cuando el fenómeno de autoabsorción es muy intenso se puede producir una inversión en el pico, esto se debe a que la diferencia de temperatura entre las capas externas y las internas del plasma es muy grande. En la Figura 6 se puede observar el proceso de autoabsorción. En rojo se muestra el espectro de emisión en unas condiciones que se detecta la inversión de las líneas 589.00 y 589.59 nm de sodio debido a la autoabsorción; mientras que en azul se ven dos líneas de una muestra que no presenta este proceso.

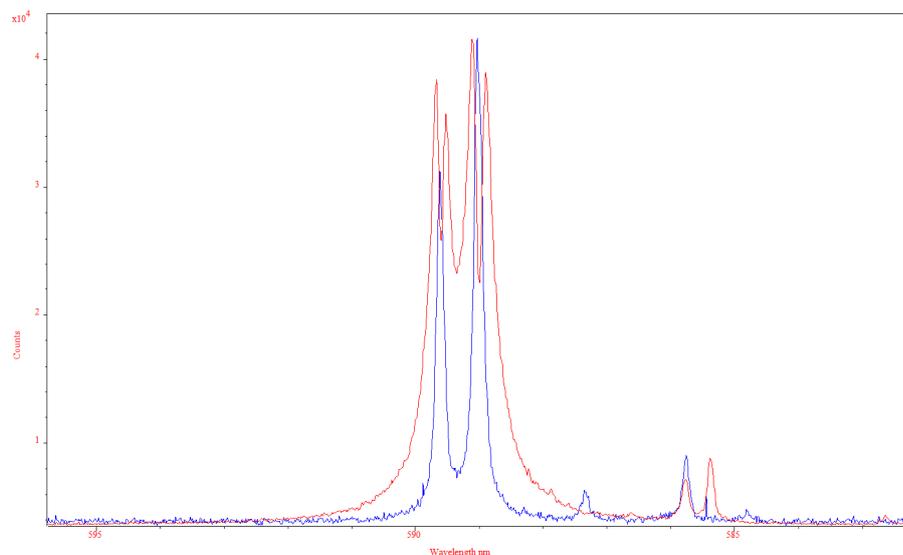


Figura 6. Espectro de emisión de LIBS. Líneas de Na, 589.00 y 589.59 nm en las que se compara los efectos de la autoabsorción.

PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA SEÑAL

Como se mencionó previamente, en el proceso de medida influyen muchas variables que provienen tanto de la muestra como del sistema óptico. Vamos a realizar una breve descripción de algunos de estos parámetros y su influencia en la señal obtenida. Los resultados aquí presentados provienen de fuentes bibliográficas y, si bien para este trabajo se han comprobado experimentalmente algunos de ellos, no ha sido posible un estudio completo de todos.

IRRADIANCIA DEL HAZ

Casi toda la energía necesaria para los procesos de ablación, vaporización e ionización proviene del haz láser. Se define la irradiancia como la energía por unidad de área y de tiempo; y depende tanto de la energía y duración del pulso laser, como del área del spot. La generación del plasma LIBS requiere una irradiancia mínima, que para sólidos suele estar en el rango de 10^8 - 10^{10} W/cm² [2].

CARACTERÍSTICAS TEMPORALES DEL PULSO

Dependiendo de la duración del pulso laser existen diferentes mecanismos en el proceso de interacción entre la muestra, el plasma y el haz laser. En el caso de pulsos de femtosegundos el tiempo de interacción es menor que el tiempo de enfriamiento de los electrones, con lo que la muestra se evapora instantáneamente, pudiendo desprejarse los efectos de conducción térmica en esta. Si aumentamos la duración del pulso a nanosegundos la energía del laser es absorbida por la muestra, la cual se calienta y provoca la fusión de esta, posteriormente su evaporación, y la eyección de partículas. En este régimen temporal la mayor parte de la energía se pierde por conducción de calor en la muestra [25].

LONGITUD DE ONDA DEL LÁSER

La longitud de onda del láser empleado en el proceso de ablación puede influir en la señal de dos maneras distintas. La primera viene dada por la interacción entre el haz laser y la muestra. La penetración del haz en la muestra está directamente relacionada con el coeficiente de absorción de la muestra, que es función de la longitud de onda. En general cuanto menor es la longitud (región UV), menor es la penetración en la muestra y por tanto existirá mayor energía de laser por unidad de volumen, mejorando la velocidad de ablación "ablation rate" (masa de muestra ablacionada por pulso) reduciendo la fragmentación elemental.

Por otro lado el plasma inducido puede absorber radiación del haz láser en función de su longitud de onda. Debido a la absorción de radiación el haz puede calentar el plasma. El proceso de recalentamiento del plasma aumenta la duración del plasma y la intensidad de las líneas del plasma, sin embargo también aumenta la emisión de fondo.

ATMÓSFERA

En la literatura existen variados estudios sobre la influencia de la presión en el comportamiento de plasma inducido por láser, tanto a altas ($P > 760$ Torr) como a bajas presiones ($P < 760$ Torr) y del gas en el cual se realiza el proceso (Ha, Ar, Ne₂, Co₂...). Estos trabajos están dirigidos tanto a estudios fundamentales del comportamiento del plasma, como a intentos de mejorar la respuesta analítica. Otro de los aspectos que hacen que estos estudios cobren importancia es su aplicación directa a la exploración espacial.

Los estudios a bajas presiones han demostrado que la señal mejora con respecto a las condiciones normales del plasma en aire. Se ha comprobado que aunque la intensidad de la señal disminuye se mejora la resolución de las líneas, y mejora la relación señal/ruido. Eso se debe a que al reducir la presión se reduce la densidad electrónica en el plasma [26].

En la Figura 7 se comparan dos espectros tomados a presión atmosférica y a baja presión [27].

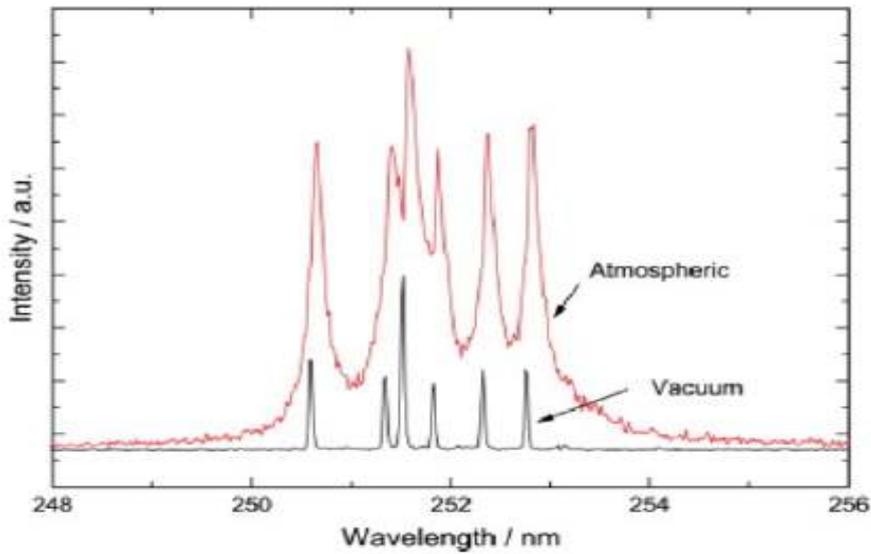


Figura 7. Comparación entre la señal a presión atmosférica y a 10^{-6} Torr. [27]

Al aumentar la presión por encima de la presión atmosférica se ha comprobado como la señal y la relación señal/ruido también disminuyen, y los efectos de ensanchamiento de pico y de autoabsorción aumentan; reduciendo la capacidad analítica de la técnica. Esto se observa en la Figura 8:

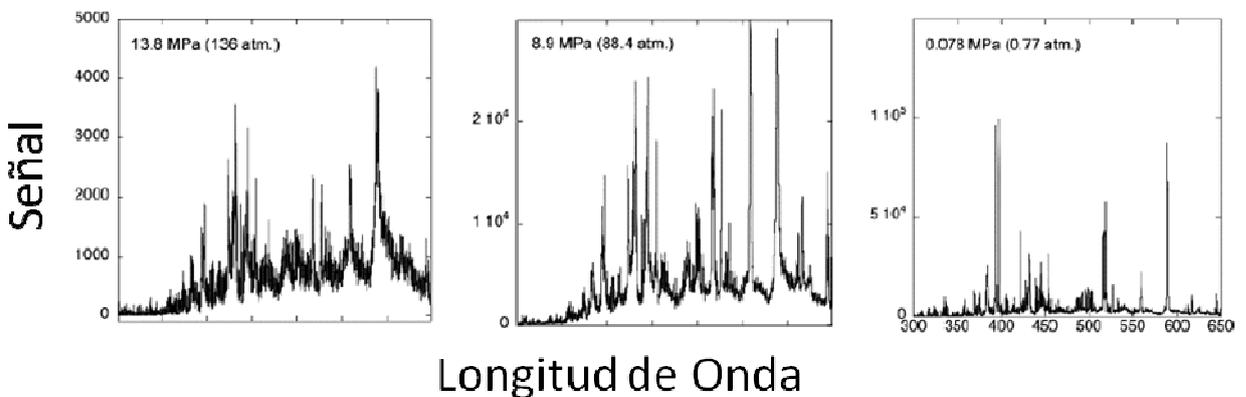


Figura 8. Variación de la señal de emisión LIBS al aumentar la presión. [28]

Además de la presión, también existe una influencia del gas ambiental en el cual se induce el plasma. La interacción entre el plasma y la muestra es mayor si este evoluciona en ambiente de alta densidad, ya que el plasma se ve confinado. En la Figura 9 se compara una señal de Cu en atmósferas de (a) Helio, (b) Neón y (c) Argón. Se observa una variación en el ensanchamiento de las líneas, especialmente en la atmósfera de argón debido a la mayor densidad de electrones del plasma de argón en comparación con el helio, ya que el argón es más fácilmente ionizable. También se pueden ver efectos de autoabsorción que desaparecen al variar el gas, esto se debe a que el gas actúa enfriando el plasma, y este enfriamiento varía en función de la conductividad térmica del gas.

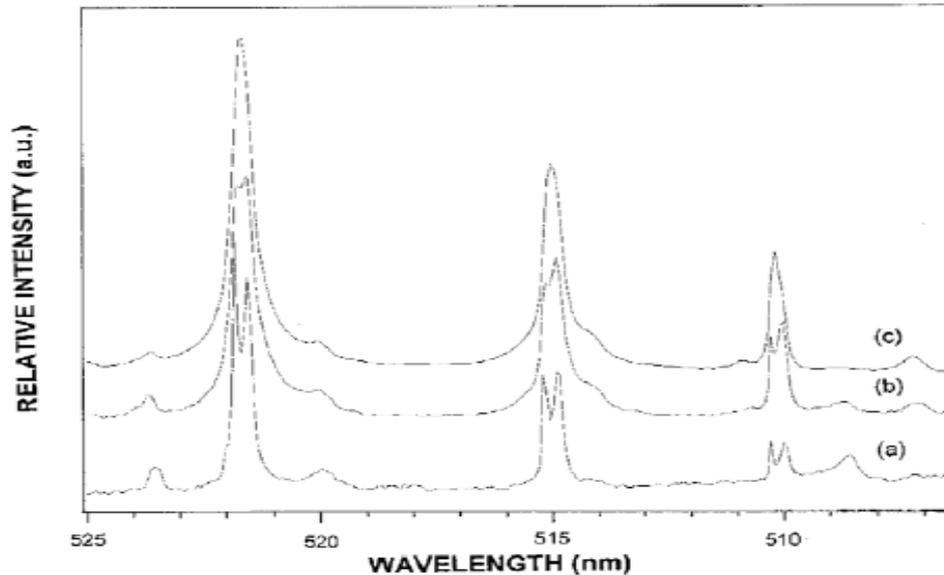


Figura 9. Comparación de señales en diversas atmósferas, a) Helio, b) Neon y c) Argon [26]

DIRECCIÓN DEL HAZ INCIDENTE Y DE OBSERVACIÓN DEL PLASMA.

En muchos de los casos expuestos en la literatura, el haz incide perpendicularmente a la superficie de la muestra. Normalmente esto proporciona mayor irradiancia, ya que esta es mayor al incidir a 90° que si el haz incidiera con un ángulo menor, porque disminuiría la superficie de interacción entre el haz láser y la muestra. Sin embargo en el caso de que la muestra no sea plana o sea demasiado irregular, se debe estudiar el ángulo que proporcione mejor señal [1].

El ángulo de observación determina la región del plasma que contribuye al espectro, variando la relación entre la señal de la línea y la señal del continuo al variar este ángulo. En el caso que este ángulo sea paralelo a la superficie de la muestra, la señal recogida del plasma puede ser obstruida si la superficie presenta irregularidades [1].

NÚMERO DE PREPULSOS

Una de las características más destacadas del LIBS es su habilidad para medir muestras sin apenas tratamiento previo. Debido a esto, es posible que la superficie de estas presente cierto grado de contaminación que no es representativo de la composición de la muestra. Se denomina prepulso a la serie de pulsos láser con los que se irradia la muestra sin tenerlos en consideración en el estudio. Este número de prepulsos debe ser suficiente para eliminar toda la contaminación que no es representativa de la muestra.

ANÁLISIS DE SÓLIDOS CON RESOLUCIÓN ESPACIAL MEDIANTE LIBS

La técnica LIBS permite el análisis de muestras homogéneas “bulk” así como de muestras con recubrimientos o con heterogeneidades.

En general esta técnica tiene una resolución lateral en el rango de los micrómetros. Esta resolución depende de la longitud de onda del laser, la divergencia de haz y de la distancia focal del sistema óptico. Teóricamente se puede calcular el diámetro del haz enfocado, sin embargo debido a la aberración de las lentes y los posibles efectos térmicos en la muestra el cráter producido puede llegar a ser 5-10 veces mayor que el correspondiente al cálculo teórico. Esto sucede principalmente para láseres con una duración de pulso de nanosegundos. Un ejemplo de un estudio con resolución espacial se

puede ver en [29], donde se investiga la distribución de la composición elemental de una estalagmita (Figura 10)

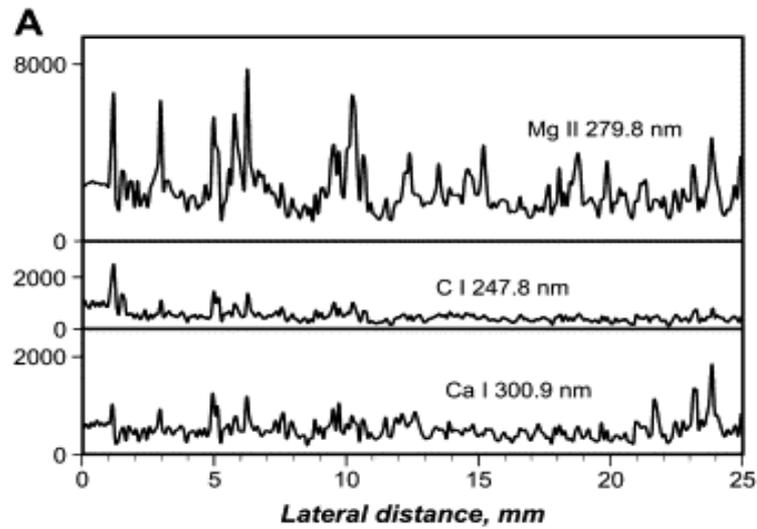


Figura 10. Distribución de Mg, C y Ca a lo largo de una estalagmita.[30]

Además mediante la aplicación de varios pulsos sobre un mismo cráter, es posible realizar un análisis en profundidad mediante LIBS. La resolución en profundidad viene dada como el rango para el cual la señal medida disminuye, o se incrementa, desde el 84 al 16% con respecto a la señal máxima. En LIBS este cálculo requiere convertir el número de disparos en profundidad, mediante una estimación de la velocidad de ablación. Un factor que hay que tener en cuenta es la uniformidad de haz láser. Para la mayoría de las aplicaciones analíticas se utilizan láser con perfil de pulso Gaussiano. Esto provoca mayor ablación en el centro del cráter que en los extremos produciendo una pobre definición de las capas. En la Figura 11 se muestra un perfil en profundidad, mientras que la Figura 12 se muestra la relación entre profundidad y número de pulsos que se obtuvo en el estudio. [31].

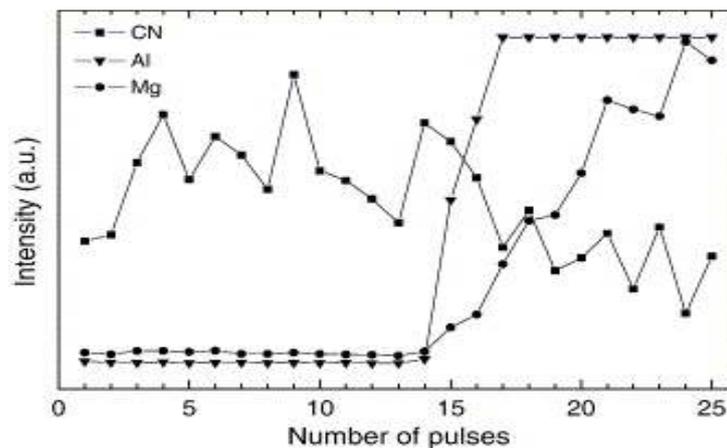


Figura 11. Perfil en profundidad [31]

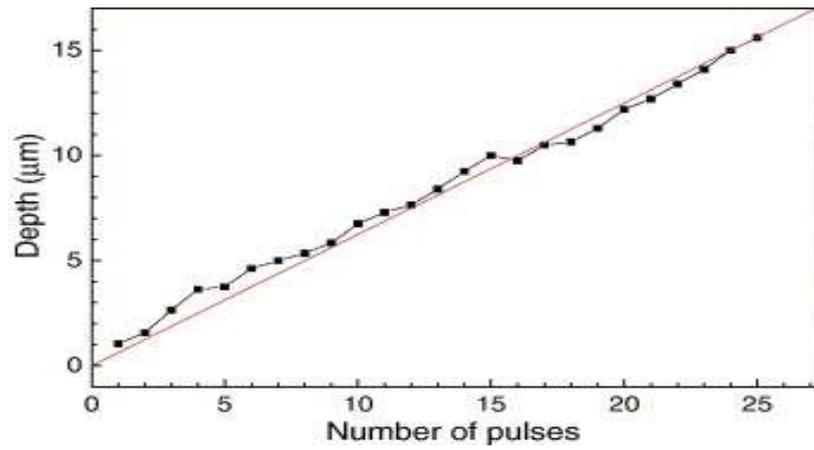


Figura 12. Relación entre el número de pulsos con la profundidad [31]

OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo consiste en el desarrollo y optimización de un sistema experimental LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), y en su aplicación para el análisis directo de muestras sólidas.

Este objetivo general se plantea en los objetivos parciales que se enumeran a continuación:

1. Diseño y montaje del sistema experimental LIBS con alta robustez y estabilidad.
2. Calibración del sistema de detección (espectrógrafo + iCCD) y optimización de los distintos parámetros de trabajo (distancia focal, apertura de rendija de entrada de luz,...) en función de la sensibilidad, relación señal/fondo y resolución espectral.
3. Análisis cualitativo de vidrios con distintas matrices.
4. Análisis cuantitativo de vidrios mediante rectas de calibrado y estándar interno

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El primer objetivo del proyecto fin de Máster consistió en el desarrollo y montaje del sistema experimental LIBS. A continuación se realiza una descripción del mismo, así como de cada uno de sus componentes.

MONTAJE

Se busca obtener un sistema robusto, que permita la medida de muestras de distintos tamaños, lo cual nos dará versatilidad a la hora de medir diferentes tipos de muestras. Además se pretende desarrollar un sistema experimental LIBS con cierto grado de flexibilidad, que permita llevar a cabo estudios analíticos (análisis de muestras) y estudios de carácter más fundamental, como es la evaluación de la evolución del plasma, influencia de las condiciones de presión, etc.

El primer sistema experimental diseñado seguía el esquema que se muestra a continuación en la Figura 13. Este diseño consistía en un espejo y una lente montados sobre un poste, que permitían direccionar y focalizar el haz láser en la muestra. Esta se situaba sobre un soporte que permitía el desplazamiento horizontal. El sistema de recogida de luz se situaba a su vez sobre otro poste, y su alineación era paralela a la superficie de la muestra.

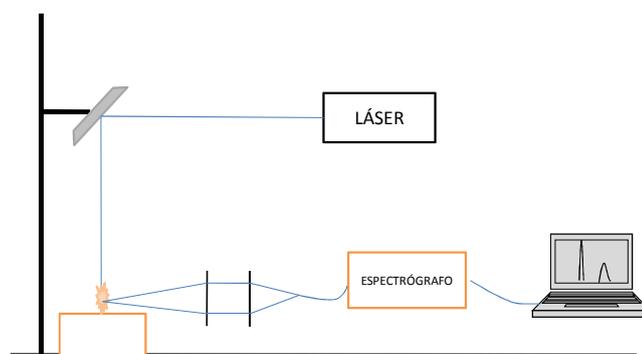


Figura 13. Esquema Sistema experimental LIBS

Este sistema tenía diversos problemas como la poca robustez, que implicaba realizar un ajuste del sistema óptico de forma muy frecuente, e impedía tener buena reproducibilidad de las medidas, debido a que cualquier pequeño movimiento de la mesa conllevaba la desalineación del todo el sistema. Como se mencionó previamente, la recogida de la luz se realizaba en una dirección paralela a la superficie de la muestra, lo que provocaba que para muestras irregulares, o bien cuando se profundizaba en el cráter, parte de la señal se perdiera. Además, el desplazamiento de la muestra solo podía darse en el eje horizontal; el no tener posibilidad de realizar un ajuste fino en el eje Z dificultaba la buena optimización del sistema, debido a que la distancia entre la lente de enfoque del haz láser y la superficie de la muestra, distancia de trabajo, es un factor fundamental en el análisis de muestras mediante la técnica LIBS; y debe ser optimizada cada vez que varíe el grosor de la muestra.

Observando los problemas que se tenían con este sistema se decidió diseñar una nueva configuración, que diera mayor robustez y versatilidad en las medidas. El primer diseño de la nueva configuración se muestra en la Figura 14:

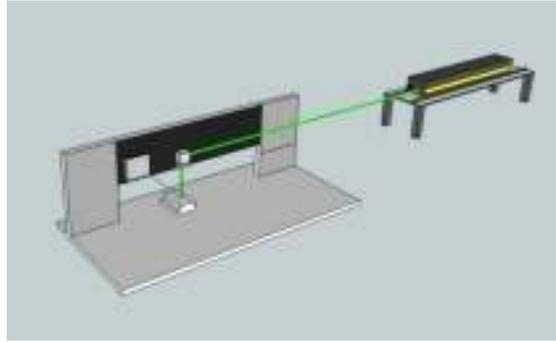


Figura 14. Diseño Sistema Experimental

En este diseño los elementos que direccionan y focalizan el haz están anclados sobre un panel, que aporta la robustez necesaria al sistema. La muestra se sitúa sobre 3 posicionadores que permiten el movimiento en las tres direcciones del espacio, de los cuales, los que permiten el movimiento en el plano XY son controlados mediante un ordenador. El desplazamiento en el eje Z es manual, mediante una tornillo micrométrico que proporciona gran precisión. Para tener controlada la distancia de trabajo, distancia lente-muestra, se tiene un medidor de distancia láser. El sistema de recogida de luz se sitúa fuera del panel.

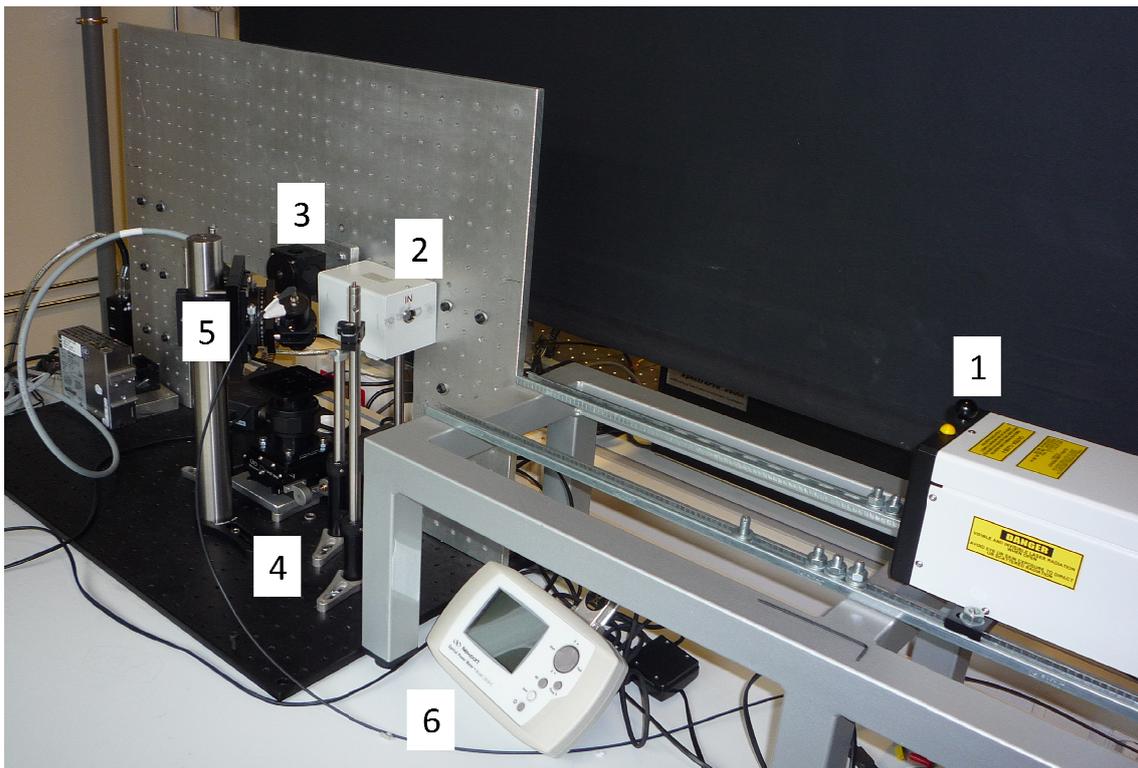


Figura 15. Sistema Experimental

La Figura 15 muestra una fotografía del sistema experimental con los diferentes componentes. A continuación se describirán los componentes del sistema, describiendo brevemente su función.

LÁSER (Figura 15_1)

El láser utilizado, fabricado por la casa EKSPILA modelo NL301HT, es un láser de estado sólido, del tipo Nd: YAG pulsado. El elemento activo es Nd^{3+} . La estructura cristalina más común para el neodimio, es el cristal sintético $Y_3Al_5O_{12}$, conocido con el acrónimo de YAG (*Yttrium Aluminum Granate*). La cantidad aproximada con que se dopa de neodimio a estos materiales es de 1% en peso, lo que origina una concentración del orden de 10^{20} átomos/cm³. El láser Nd: YAG tiene una configuración de cuatro niveles (ver Figura 16) . Debido a que el nivel inferior de energía del láser tiene una población muy pequeña, ya que decae rápidamente al nivel fundamental, no es necesaria una inversión de población muy grande, por lo que requiere menos bombeo inicial de energía. En la Tabla 3 se describen las características del laser empleado:

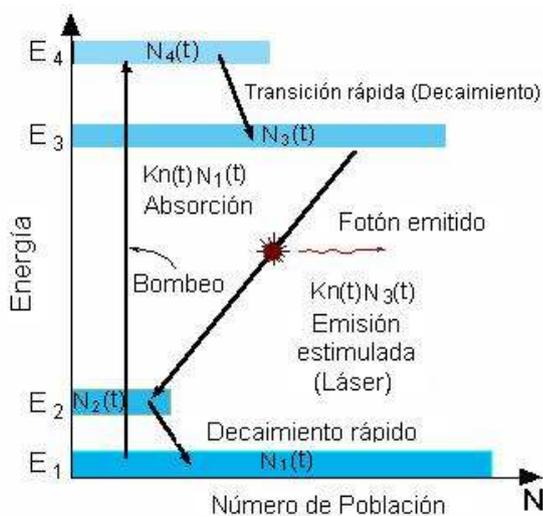


Figura 16. Esquema láser 4 niveles

Tabla 3. Características de láser Nd: YAG

Longitud de onda	1064nm
Duración del pulso	4,5 ns
Energía máxima del pulso	400mJ
Frecuencia de pulso	10Hz
Polarización	Vertical >90%
Perfil del pulso	Gaussiano

ATENUADOR (Figura 15_2)

El atenuador, fabricado por Lotis-Tii, es un dispositivo que permite reducir la energía del haz laser. En este caso se puede variar la energía transmitida en un rango entre 5 y 95% de la energía del pulso sin atenuar. Este dispositivo permite controlar la irradiancia con la que se focaliza el haz.. El funcionamiento de este dispositivo se basa en el cambio de polarización de la luz incidente que provoca un cambio en la intensidad del haz dado por la ley de Malus, $I = I_0 \cos^2 \theta$, siendo θ en ángulo formado entre el ángulo de polarización de la radiación incidente y el eje de un polarizador. El funcionamiento se basa en la rotación de una lamina de $\frac{1}{2}$ onda, lo que provoca un cambio en la dirección de polarización de la luz incidente.

ESPEJO

El espejo utilizado para direccionar el haz, Newport modelo 10QM20HM.15, es un espejo diseñado para láser Nd: YAG de alta energía, que permite fluencias de hasta 10J/cm². El soporte es un cubo de la compañía Thorlabs que permite la rotación del espejo

OBJETIVO DE ENFOQUE

Como sistema de enfoque se tiene un objetivo de la serie “High-Power MicroSpot Focusing Objectives” modelo LMH-5X-1064, de la casa comercial Thorlabs. La distancia focal es de 35mm, y permitiría focalizar el haz hasta un “spot” de 2.6µm de diámetro. La transmisión está garantizada en un 96-98%. Permite irradiancia de hasta 500MW/cm².

POSICIONADOR VERTICAL (Figura 15_4)

Con el fin de optimizar la distancia muestra-lente se tienen un posicionador manual en el eje z. Es un modelo “New Lab Jack” de New Focus. Tiene un recorrido total de 50.8mm con una resolución de 0.05mm. Además soporta un peso de hasta 22.68 kg.

POSICIONADORES EN EL PLANO XY (Figura 15_4)

La capacidad de desplazar la muestra en el plano XY está dada por dos sistemas motorizados de desplazamiento unidireccionales. Estos sistemas son controlados automáticamente mediante un PC. La plataforma de desplazamiento es un “High-Performance Low-Profile Ball Bearing Linear Stage” modelo 423. El desplazamiento automático viene dado por dos dispositivos “Miniature Motorized Actuator” modelo TRA25CC, que permite un desplazamiento de 25mm con pasos de 0.2µm, con una velocidad máxima de 0.4mm/s. Ambos dispositivos son de la corporación Newport.

MEDIDOR DE DISTANCIA LÁSER

Para controlar la distancia entre la muestra y el objetivo de enfoque se tiene un medidor láser. Es un sensor de la casa Micro-Epsilon, modelo optoNCDT1402, que permite medir distancias entre 5 y 600 mm con una resolución máxima de 0.6 µm. La medida de la señal se realiza con un multímetro Velleman, modelo DVM 850BL.

LENTES DE RECOGIDA DE LUZ (Figura 15_5)

El sistema de recogida de luz está formado por dos lentes que recogen la luz del plasma y la enfocan sobre la fibra óptica (Figura 17). La lente que recoge la luz es de la casa Newport, modelo SPX022AR.10, con una distancia focal de 100mm. La lente que enfoca la luz sobre la fibra es de la compañía Thorlabs, modelo LA4148, con una distancia focal de 50mm. Estas lentes están montadas sobre un soporte SM1L20, anclado a una plataforma de rotación, modelo RP01; ambos elementos de Thorlabs. La plataforma de rotación tiene como objetivo facilitar la alineación del sistema, permitiendo un ajuste fino a la hora de alinear el plasma con el punto focal de las lentes. Además en trabajos futuros

permitiría realizar estudios sobre la distribución espacial del plasma, ya que es posible realizar medidas del plasma a diferentes alturas.

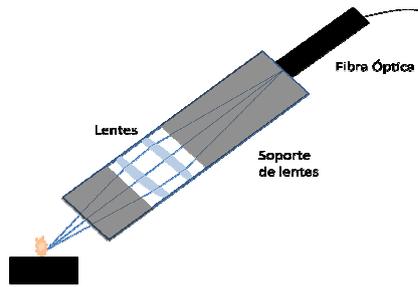


Figura 17. Esquema sistema recogida de luz

FIBRA ÓPTICA

La fibra óptica de la compañía Andor, modelo SR-OPT-8014. Tiene una longitud de 2m, un diámetro de núcleo de 100 μ m y una rendija vertical de salida de 2.38 mm de longitud.

ESPECTRÓMETRO

El espectrómetro dispersa la radiación proveniente del plasma con el fin de obtener la intensidad en función de la longitud de onda. Un espectrómetro del tipo Czerny-Turner tiene la siguiente configuración (Figura 18):

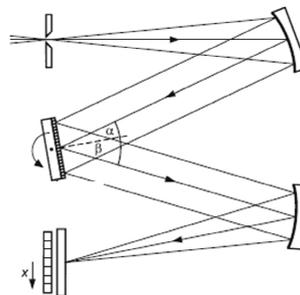


Figura 18. Espectrómetro Czerny-Turner

La radiación que pasa la rendija de entrada es direccionada por un espejo cóncavo hacia una red de difracción. Esta consta de una serie de ranuras paralelas e igualmente espaciadas que aprovecha los fenómenos de interferencia y difracción para separar la luz incidente en sus diferentes longitudes de onda. El número de líneas/mm de una red de difracción nos determina el poder de resolución del espectrómetro. La luz dispersada es reflejada hacia el detector mediante un segundo espejo [1].

El espectrómetro usado en el sistema experimental, es un modelo SR-500i-D1 de la compañía Andor, con una distancia focal de 500mm. Las redes de difracción utilizadas tienen 1200 y 2400 líneas/mm.

DETECTOR

Uno de los detectores más usado en LIBS es el iCCD (Intensified Charge Couple Device), también denominada MCP-CCD [1]. La CCD está compuesta por un chip de silicio que tiene una matriz bidimensional de fotosensores o píxeles. Al incidir la luz sobre la CCD cada fotón da lugar a uno o más pares electrón-hueco que se van almacenando en los diversos píxeles mientras se recoge la luz. Posteriormente se lee la carga acumulada transformando la señal analógica resultante en una señal digital. La señal se lee de forma secuencial (ver Figura 19)

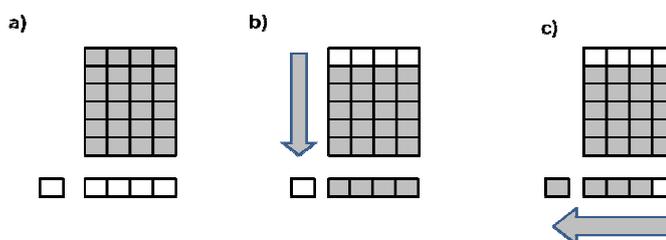


Figura 19, Esquema lectura CCD. a) Fotones llegando a la CCD. b) Se comienza a leer, se tiene en cuenta únicamente una fila. c) En esta fila se va midiendo cada columna por separado.

El intensificador de imagen es un dispositivo que intensifica la intensidad de la señal. Un esquema del sistema de amplificación se puede ver en la Figura 20. Cuando el fotón llega al fotocátodo un fotoelectrón puede ser emitido, dependiendo de la eficiencia cuántica de este. Este fotoelectrón llega a la placa de microcanales (MCP), que es un disco de aproximadamente 1 mm de grosor, compuesto por un cristal con distribución de “panel de abeja”. Este dispositivo sirve para amplificar el número de electrones debido a las colisiones de los electrones primarios con las paredes conductoras de los canales, pudiendo amplificarse hasta en un factor de 10^4 . Tras la salida del MCP los electrones son acelerados por un potencial y llegan al recubrimiento de fósforo, al impactar los electrones se produce fosforescencia, cuya luz es llevada hacia la CCD mediante fibras ópticas. Estas llevan la luz a la CCD, donde es detectada. Hay que tener en cuenta que existe un ruido debido a las cargas generadas térmicamente, corriente oscura. Para reducir el efecto se refrigera la iCCD. La iCCD del sistema experimental es un modelo iStar de la marca Andor. Las principales características de este dispositivo son las mostradas en la Tabla 4.

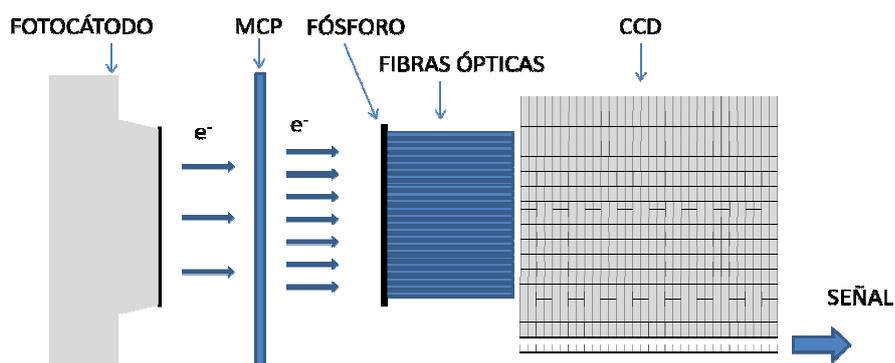


Figura 20. Esquema iCCD

Tabla 4. Propiedades de la iCCD Andor iStar

Píxeles	1024x1024
Área total de la matriz (mm)	13.3x13.3
Tamaño efectivo de cada pixel (um)	19.5x19.5
Tipo de fósforo	P43 (Gd ₂ O ₂ S:Tb) (Tiempo decaimiento 2ms)

SOFTWARE

- Andor SOLIS .Ink , de Andor
- OriginPro 8.6 de OriginLab
- MatLab 2012a de MathWorks
- Microsoft Office. (Microsoft Word, Microsoft Excel, Microsoft PowerPoint)

PANEL SOPORTE

El panel de soporte es un panel de aluminio, realizado por el taller mecánico de la Universidad de Oviedo

MEDIDOR DE POTENCIA (FIGURA 15_6)

Para medir la energía del pulso láser se tiene un medidor de potencia Newport, modelo 1916-R, acoplado a un sensor modelo 818P-015-18, que permite medir en un rango de potencia entre 0.001-15 W. La energía del pulso láser se obtiene dividiendo la potencia (J/s) entre la frecuencia de repetición del láser(10Hz). Esto se realiza suponiendo que toda la señal medida proviene únicamente de los pulsos del láser.

LÁMPARAS

Se utilizan distintos tipos de lámparas para la optimización y calibración del espectrómetro y de la iCCD.

- Lámpara halógena de Wolframio, 45W. Oriel Instruments, Modelo 63358
- Lámpara de deuterio, 30 W. Newport, Modelo 63945
- Lámpara de Cátodo Hueco de Na. Cattodeom. Modelo 3UNX Na
- Fuente de calibración de Hg-Ar. Ocean Optics.Inc, Modelo HG-1

CELDA DE ABLACIÓN

La celda de ablación no será usada en este trabajo, sin embargo esta parte del sistema experimental está diseñada con el fin de realizar estudios fundamentales, tales como estudios de la influencia de las condiciones ambientales en la emisión del plasma o estudios de absorción sobre el plasma generado por láser.



Figura 21. Celda de ablación

OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE DETECCIÓN (ESPECTRÓMETRO E ICCD)

EFICIENCIA DEL CONJUNTO FIBRA ÓPTICA + ESPECTRÓGRAFO + ICCD

Para conocer la relación real entre las intensidades de las líneas emitidas por el plasma, es necesario calibrar la eficiencia del sistema de detección en función de la longitud de onda.

Se utilizaron dos lámparas calibradas para cubrir el rango espectral en el que es operativo el equipo. Una lámpara de deuterio, calibrada en un rango entre 200 y 400 nm; y una lámpara de wolframio, calibrada entre 250 y 2400 nm. Se observa que existe una región espectral común para ambas lámparas, sin embargo la intensidad de emisión para ambas lámparas para esta región es muy pequeña.

Las lámparas calibradas tienen un certificado de su irradiancia teórica en función de la longitud de onda. Por otro lado se mide la intensidad de emisión de estas lámparas en función de la longitud de onda (fotones por unidad de tiempo) con el sistema experimental que queremos calibrar. Finalmente, realizando un cociente entre ambas cantidades para cada longitud de onda se obtiene la eficiencia del sistema de detección en función de su longitud de onda.

El procedimiento experimental es el siguiente; para cada una de las redes de difracción (1200 y 2400 líneas/mm) se tomaran medidas de 10 repeticiones en 5 pixeles distintos de la iCCD (25, 250, 512, 750, 1000), de esta forma contemplamos la posibilidad de que no todas las regiones de la iCCD se comporten de la misma manera.

El tiempo que requiere la medir la intensidad emitida por la lámpara en el rango de longitudes de onda en estudio puede provocar un calentamiento de la lámpara que modifique su emisión. Con el fin de tener en cuenta este factor realizamos periódicamente medidas de la intensidad de emisión de la lámpara para una longitud de onda concreta. En la Figura 22 se muestra la intensidad de emisión en función del tiempo, observándose que la señal permanece constante en el tiempo.

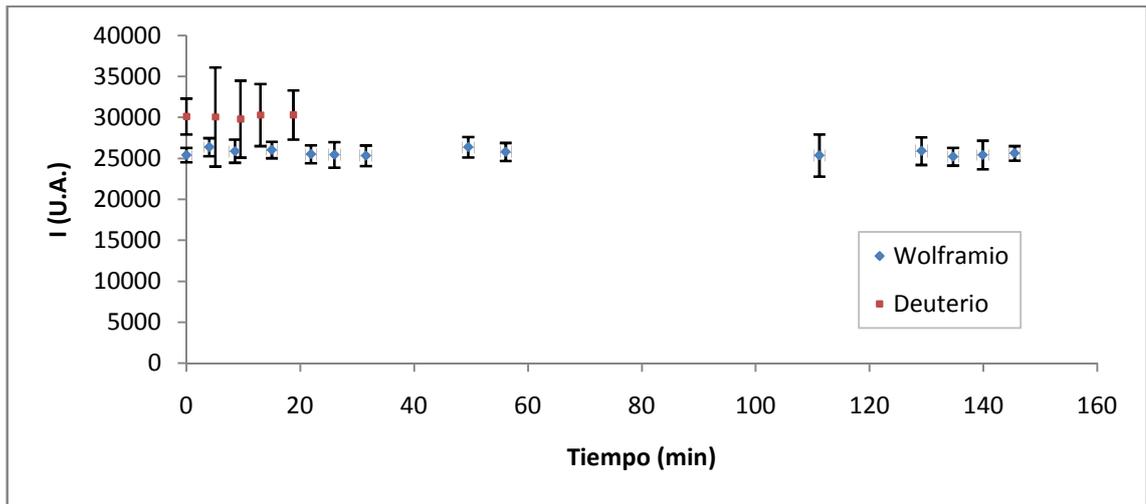


Figura 22. Evolución temporal de la señal de emisión de las lámparas

Eficiencia del sistema de detección para la red de 1200 líneas/mm.

El comportamiento de la eficiencia es similar para los distintos pixeles, por lo que representaremos únicamente el pixel central, 512. La Figura 23 representa la eficiencia normalizada obtenida para el sistema de detección con la red de 1200 líneas/mm, usando cada una de las lámparas:

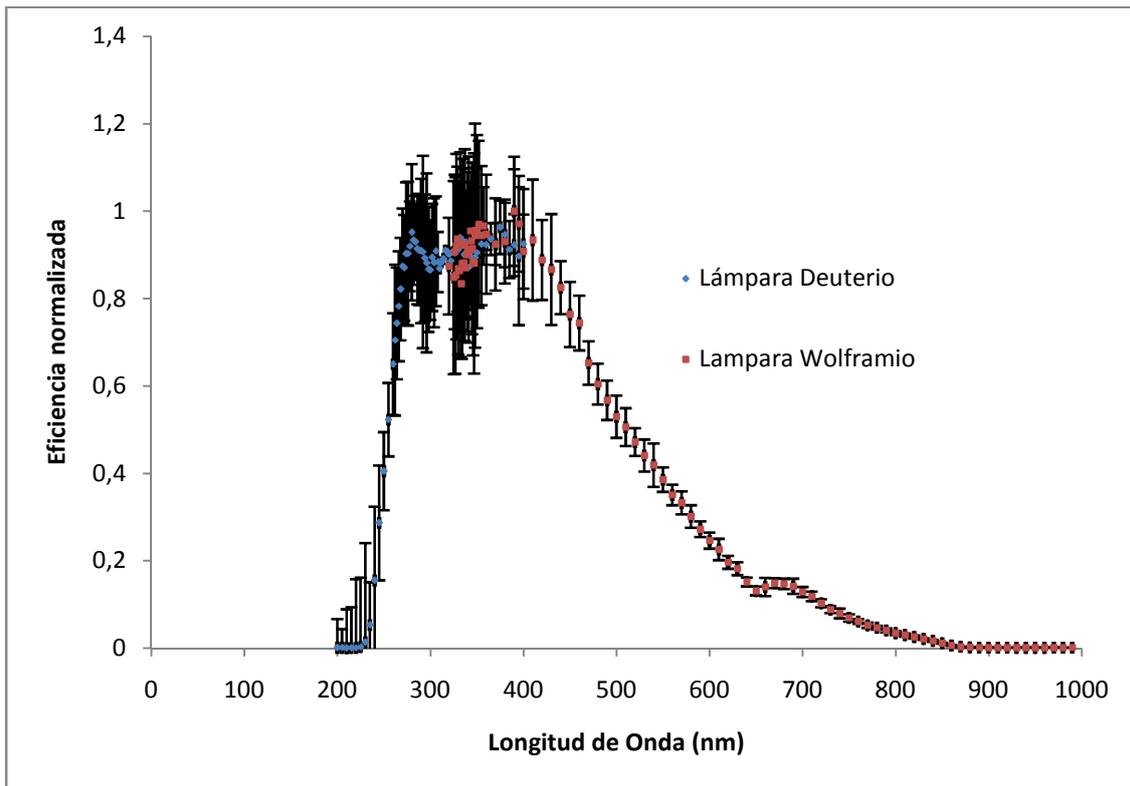


Figura 23. Eficiencia normalizada. Red 1200 líneas/mm

Se deduce que la mayor eficiencia corresponde a los fotones entre 270 y 450 nm. En vista de estos resultados, si se pretende comparar las intensidades de línea para longitudes de ondas alejadas será necesario aplicar el factor de corrección correspondiente

Eficiencia del sistema de detección para la red de 2400 líneas/mm.

La red de 2400 líneas/mm sólo dispersa longitudes de onda hasta 700 nm, con lo que el rango de calibración se reduce. El comportamiento de la eficiencia es similar para los distintos pixeles, por lo que representaremos únicamente el pixel central, 512. La Figura 24 representa la eficiencia normalizada obtenida en este caso para el sistema de detección con la red de 2400 líneas/mm

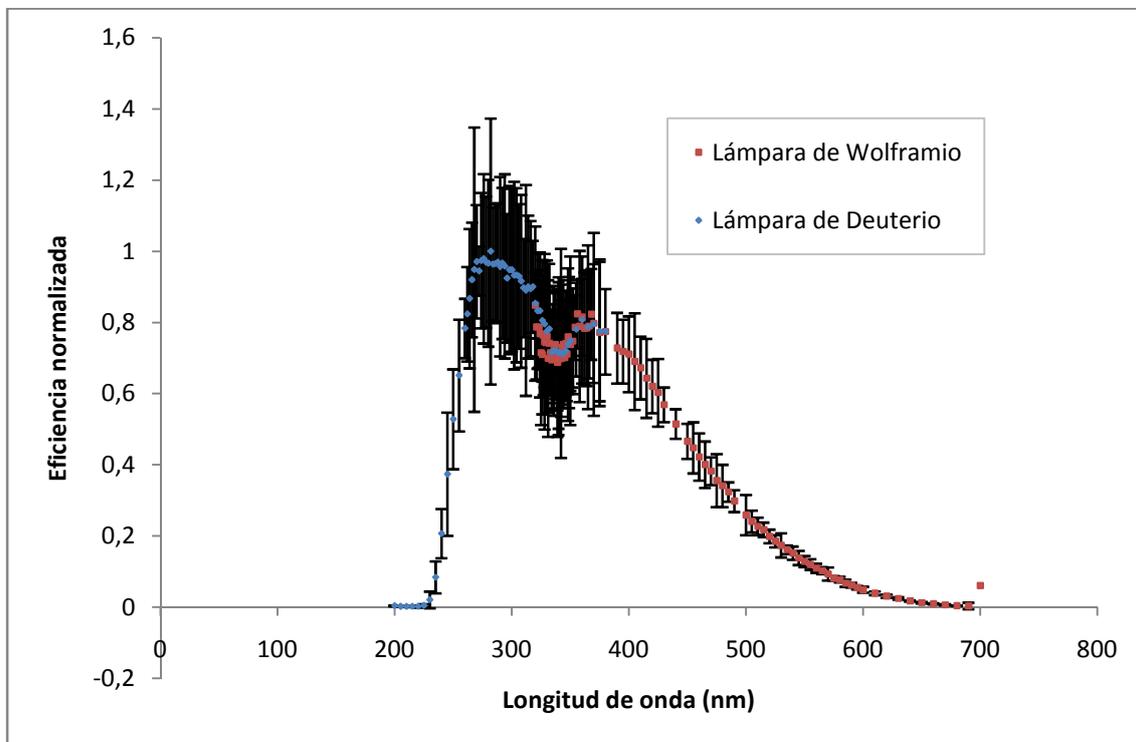


Figura 24. Eficiencia normalizada. Red 2400 líneas/mm

La forma de la curva es muy similar a la red de 1200, sin embargo en este caso se observan dos máximos bien diferenciados. Además las longitud de onda de máxima eficiencia están entre 250 y 300 nm.

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LA SEÑAL DE EMISIÓN CON RESPECTO A LA GANANCIA.

La iCCD permite amplificar la señal recibida en diferente medida. La ganancia es el parámetro que define el factor de amplificación de la señal. Un estudio del comportamiento de la señal en función la ganancia permite comparar espectros tomados con diferentes ganancias evitando, por ejemplo, riesgo de saturación de la CCD.

Como fuente de emisión discreta se utiliza una lámpara de cátodo hueco de Na, con una intensidad de 6mA, centrándose la medida en la línea situada en 287.3 nm. Los datos representados son promedio de 10 repeticiones por medida. La Figura 25 muestra el comportamiento de la señal de emisión ($\lambda=287.3$ nm) en función de la ganancia, para valores de esta comprendidos entre 0 y 255. Utilizando el programa *OriginPro 8.6* de la compañía OriginLab se realiza un ajuste de los puntos a una ecuación exponencial. La Tabla 5 muestra la ecuación de ajuste y los parámetros de la misma. Con el fin de poder comparar resultados futuros, se normaliza la señal de emisión con respecto a la unidad antes de realizar el ajuste. Se estudiará el comportamiento de la altura de pico, del área de pico, y de la anchura a media altura al aumentar la ganancia. El fondo ha sido substraído durante el tratamiento. La Figura 26 muestra que la anchura a media altura de la línea espectral ($\lambda=287,3$ nm) permanece casi contante para todo el rango de ganancias medidas.

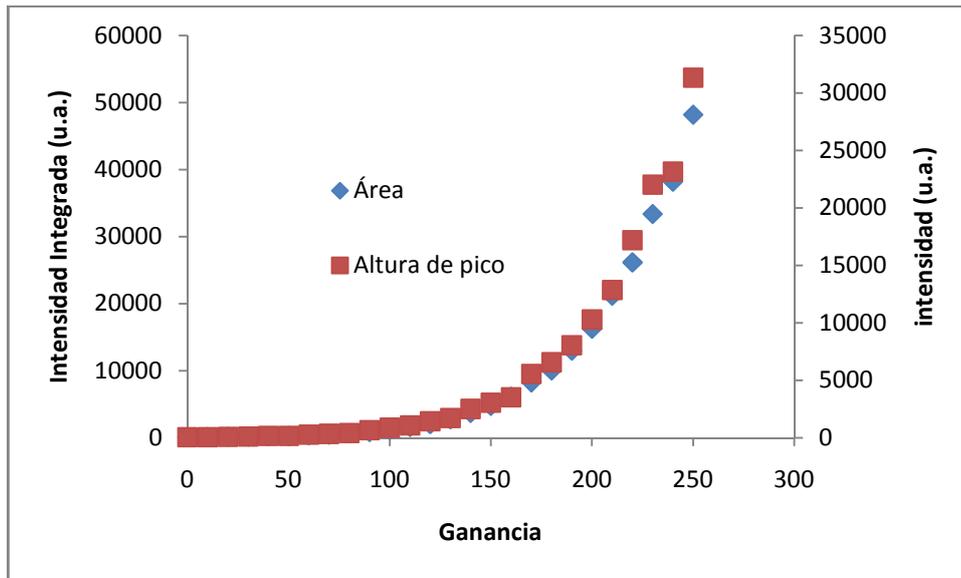


Figura 25. Comportamiento de la señal con respecto a la ganancia

Tabla 5. Ecuación y parámetros del ajuste

$y = e^{(a+b.x+c.x^2)}$ ($R^2=0.999$)						
	a	δa	b	δb	C	δc
Área	-7,3	0,3	0,039	0,003	-4,02E-05	6E-06
Máximo	-7,1	0,7	0,037	0,006	-3,47E-05	1,5E-05

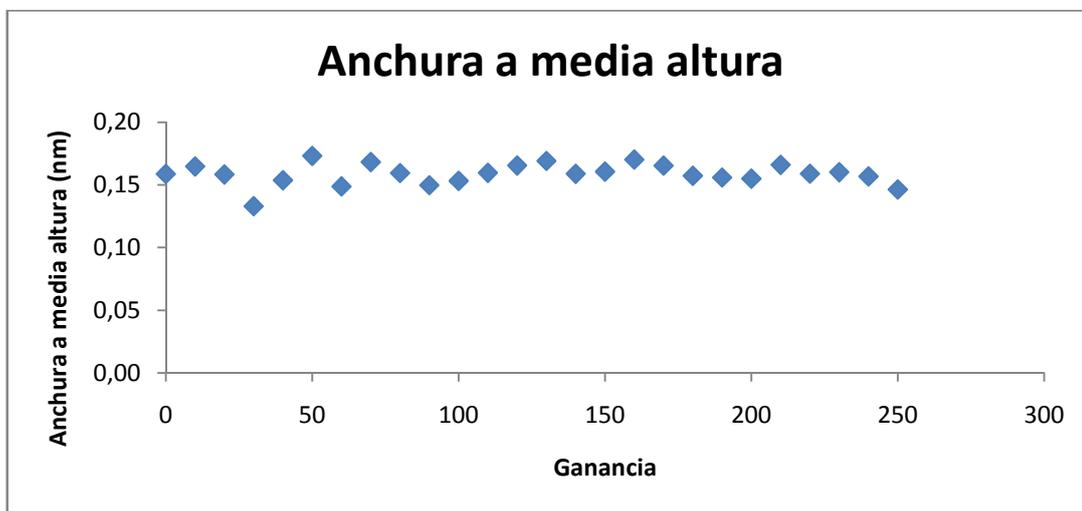


Figura 26. Variación de la anchura a media altura con respecto la ganancia

OPTIMIZACIÓN DE LA RESOLUCIÓN ESPECTRAL

Con el fin de optimizar la resolución espectral del equipo, se procedió a minimizar la anchura a media altura (FWHM). Esto se consigue variando la abertura de la rendija de entrada de luz del monocromador mediante un tornillo micrométrico. Utilizando una lámpara de cátodo hueco de Na, se adquieren 10 replicas del espectro de emisión de la línea de Na II (288, 11 nm para distintas aberturas de la rendija. La Figura 27 muestra la anchura a media altura de la línea bajo estudio, obtenida utilizando el monocromador con la red de difracción de 2400 líneas/mm. Se observa que la anchura a media altura apenas

varia para aberturas de rendija menores a $4\mu\text{m}$, por lo tanto se selecciona este valor como óptimo. Este valor proporciona una anchura a media altura de 0.059 ± 0.003 nm. Análogamente se realiza este procedimiento para la red de difracción de 1200 líneas/mm. Para este caso tenemos una anchura a media altura óptima de 0.125 ± 0.003 nm con una abertura a de rendija de $2\mu\text{m}$.

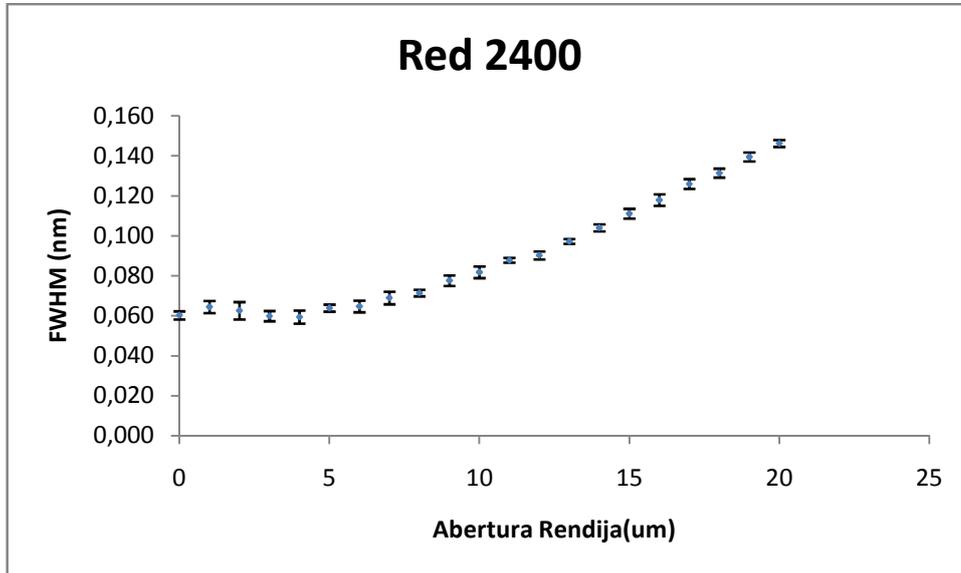


Figura 27. Optimización FWHM

LINEALIDAD DE LA INTENSIDAD CON EL TIEMPO DE EXPOSICIÓN.

La Figura 28 muestra que existe una relación lineal entre la intensidad integrada (medida para la línea 288.11 nm) y el tiempo de exposición¹.

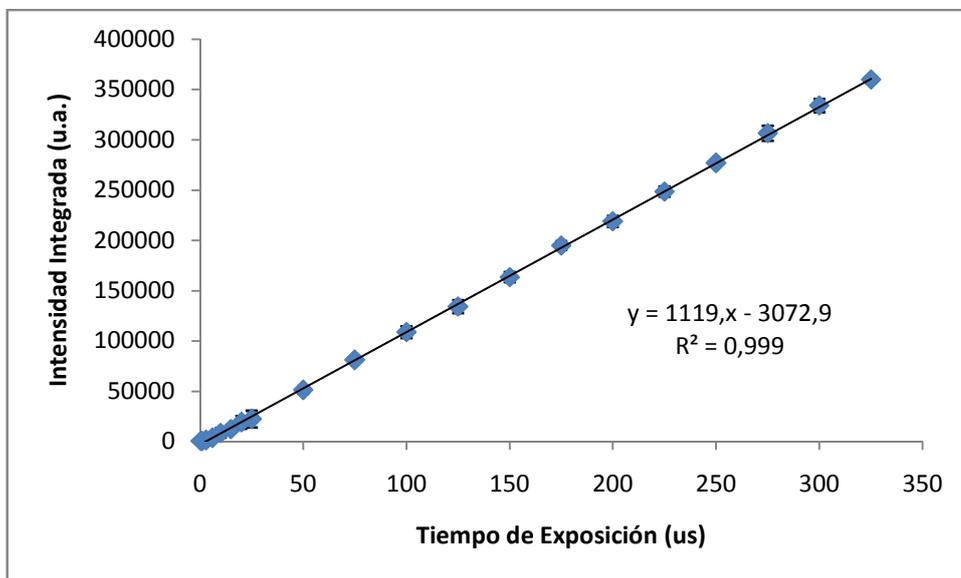


Figura 28. Comportamiento de la señal con respecto al tiempo de exposición

¹ El tiempo de exposición es el periodo durante el cual la iCCD recoge luz, antes de realizar la lectura.

OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA LIBS

Una vez realizada la caracterización y optimización del espectrómetro y del detector se pasa a realizar la optimización del sistema LIBS. En este apartado se usarán dos muestras metálicas, SRM 628 (Matriz de Zn) y CURM 0901-4 (Matriz de Cu)

DISTANCIA DE TRABAJO

El primer parámetro que se calibra es la distancia de trabajo. Esta es la distancia entre la lente y la muestra. Buscamos aquella distancia de trabajo que nos proporcione mayor sensibilidad. Utilizando una muestra de Zn, se adquiere un espectro de emisión centrado en 255 nm, con las condiciones indicadas en la Tabla 6, en función de la distancia entre la muestra y el objetivo.

Tabla 6. Condiciones de medida. Distancia de trabajo

Línea Medida	255.8 nm (Zn I)
Ganancia	50
Nº de Acumulaciones	15
Tiempo de retardo	1.7 μ s
Anchura Ventana temporal	0.6 μ s
Red Difracción	1200 líneas/mm

Para controlar con precisión la distancia de trabajo se utiliza un medidor láser de distancia de Micro-Epsilon. La Figura 29 representa la intensidad de emisión ($\lambda=255.8$ nm) normalizada versus la distancia entre la superficie de la muestra y el plano focal del objetivo ($f=35$ mm). Los valores positivos indican que la superficie de la muestra se encuentra a menor distancia del plano focal (ver Figura 30).

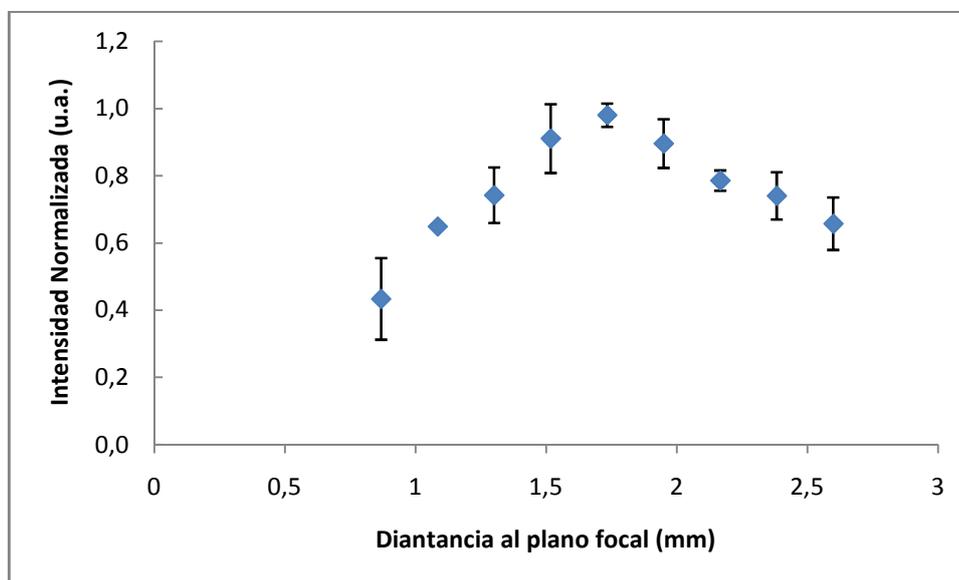


Figura 29. Evolución de la señal con respecto al plano focal del objetivo

Los resultados muestran que para obtener la señal máxima el plano focal no se sitúa sobre la superficie de la muestra, si no 1.7 mm en el interior de esta (Figura 30), en acuerdo con previos estudios encontrados en la literatura [29]. Al estar el plano focal dentro de la muestra, el haz láser tiene mayor superficie de interacción con la muestra, produciendo un “spot” de mayor tamaño; sin embargo si el punto focal está en un punto muy interno de la muestra, en la superficie la fluencia desciende demasiado, con lo que la

señal disminuye. Una vez escogida la distancia de trabajo óptima se mantendrá para todas las medidas posteriores

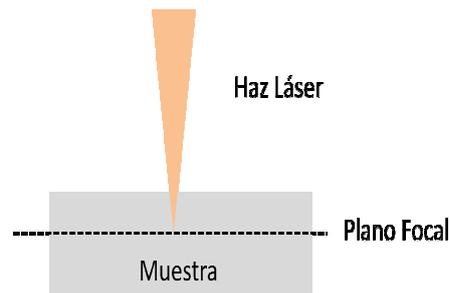


Figura 30. Posición plano focal

INTERFERENCIAS DEL AIRE

Debido a que generalmente el plasma LIBS es un plasma en aire, este puede contener los elementos procedentes de la atmósfera además de los elementos de la muestra. Como resultado el espectro de emisión para una muestra dada puede contener líneas de C, N, O; además de algunas bandas moleculares; que pueden provocar ciertas interferencias espectrales. A modo de ejemplo, usando un material de referencia de cobre de alta pureza se comprobaron las interferencias del aire en el espectro de emisión de Cu entorno a 440nm. Se realizaron 10 prepulsos con el fin de eliminar la contaminación superficial de la muestra y posteriormente se realizó una medida del espectro de emisión. Se compararon las líneas obtenidas con las líneas que proporciona la base de datos del NIST (http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) para identificar las líneas que no son de cobre. Esto servirá al tratar los espectros para tener localizados las posibles interferencias elementales del aire. En la Figura 31 se muestra una región espectral entre 420-470 nm

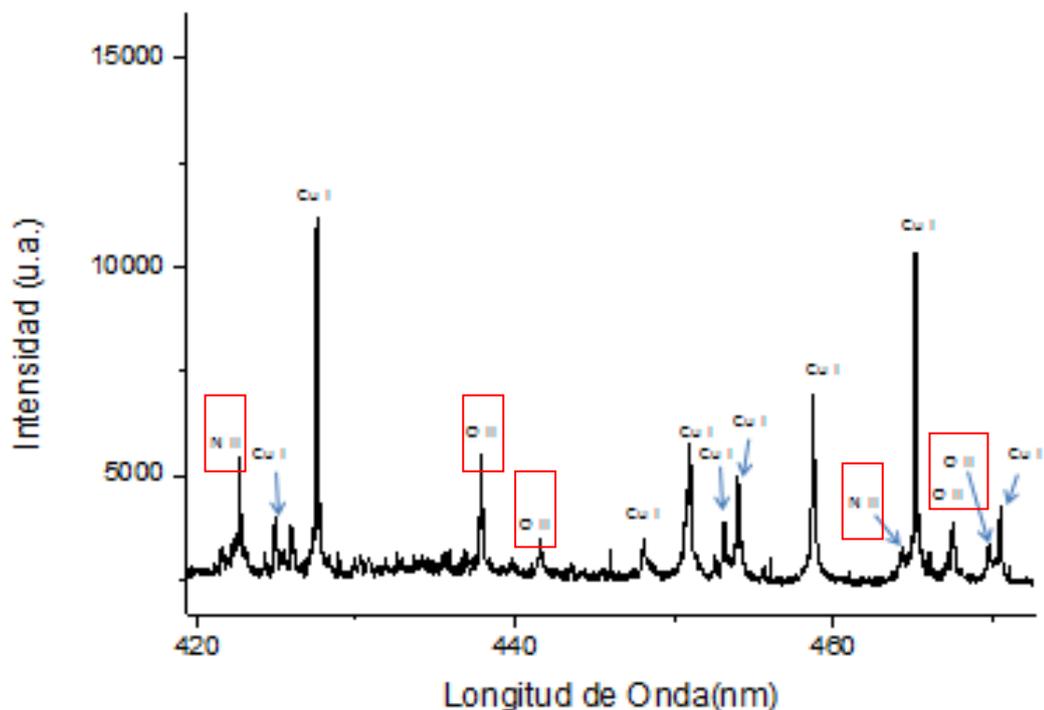


Figura 31. Espectro Cu con interferencias atmosférica.

EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA SEÑAL EN EL PLASMA

Como se ha mencionado previamente el espectro de emisión tiene una parte de fondo continuo proveniente de las transiciones entre estados libre-libre y de la recombinación radiativa (transiciones libre-ligado). La intensidad debida a este tipo de emisión decae rápidamente, por lo que es apropiado realizar las medidas del espectro de emisión con un cierto tiempo de retardo con respecto al disparo láser. Se estudiará el comportamiento del espectro de emisión en función del tiempo de retardo.

Para la optimización de la señal escogemos un vidrio SV A2, del que conocemos su composición (Ver Tabla 8 de la siguiente sección). Se miden regiones espectrales, centradas en 350, 400 y 480 nm respectivamente. Estas regiones proporcionan información del comportamiento de varios elementos, B, Mn, Al, Si y Ca. Se estudia la variación de la señal en función del tiempo. Para ello se varía el tiempo de retardo desde 0.2 a 14.7 μ s, con un paso de 0.5 μ s. La ventana temporal se mantendrá constante para todas las medidas con un valor de 0.5 μ s. Las condiciones de medida son las siguientes:

Tabla 7. Condiciones medida. Evolución temporal del plasma

Energía del pulso	20 mJ
Red de difracción	2400 líneas/mm
Ganancia	50
Nº de Acumulaciones	10

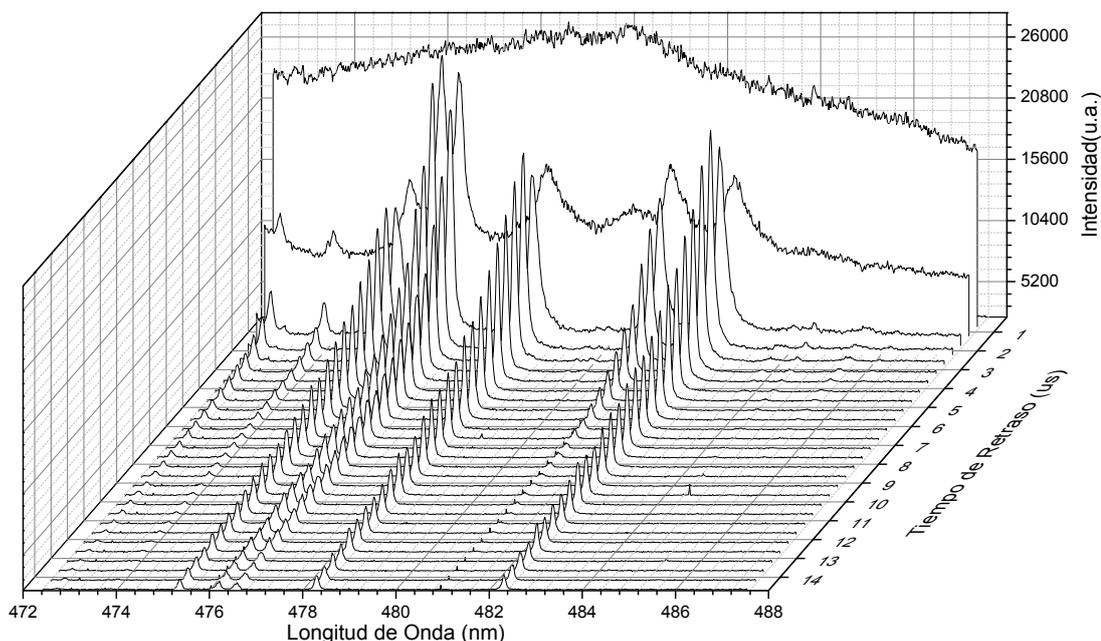


Figura 32. Evolución de la señal con el tiempo de retardo

Se compara la señal obtenida para los distintos tiempos de retardo en la Figura 32. En los primeros instantes ($t \leq 1 \mu$ s) existe un continuo de radiación muy intenso que decae rápidamente, manteniéndose constante a partir de los 2-3 μ s. Posteriormente se observa un espectro discreto, cuya intensidad disminuye con el tiempo de retardo. Se observa que aunque la intensidad máxima varía el comportamiento es análogo en los tres casos. La Figura 33 representa la señal de fondo en las tres regiones medidas observándose que aunque la intensidad máxima varía el comportamiento del fondo es idéntico en los tres casos.

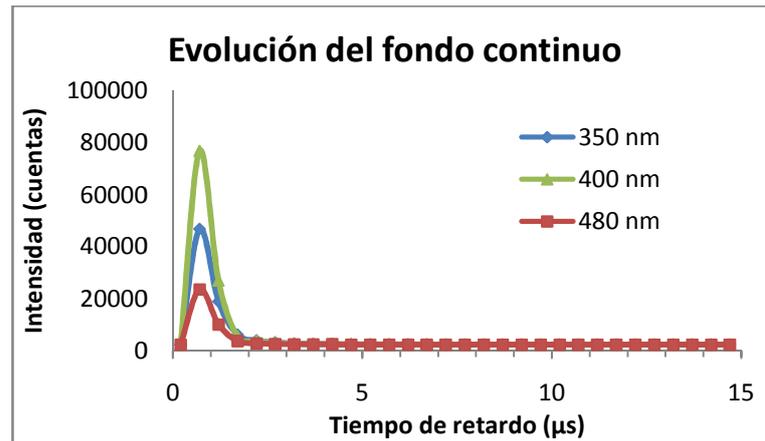


Figura 33. Evolución de la señal de emisión fondo con el tiempo de retardo

Para seleccionar el valor óptimo del tiempo de retardo, así como de la ventana temporal durante la cual se realiza la adquisición, se evalúa como varía la relación de intensidad neta de emisión entre el fondo integrado en función del tiempo de retardo. La intensidad neta integrada es el área del pico de emisión tras restarle el fondo.

Para comparar el comportamiento para varias líneas de emisión, las señales se normalizaron a la unidad. La Figura 34 muestra la variación señal/fondo en función del tiempo de retardo. Se observa la distinta evolución de las líneas de varios elementos, tanto de átomos neutros como de iones. Se puede observar como las líneas iónicas (Ca II y B II) decaen antes que las líneas neutras. También se comprueba como el comportamiento de las líneas es muy similar entre sí.

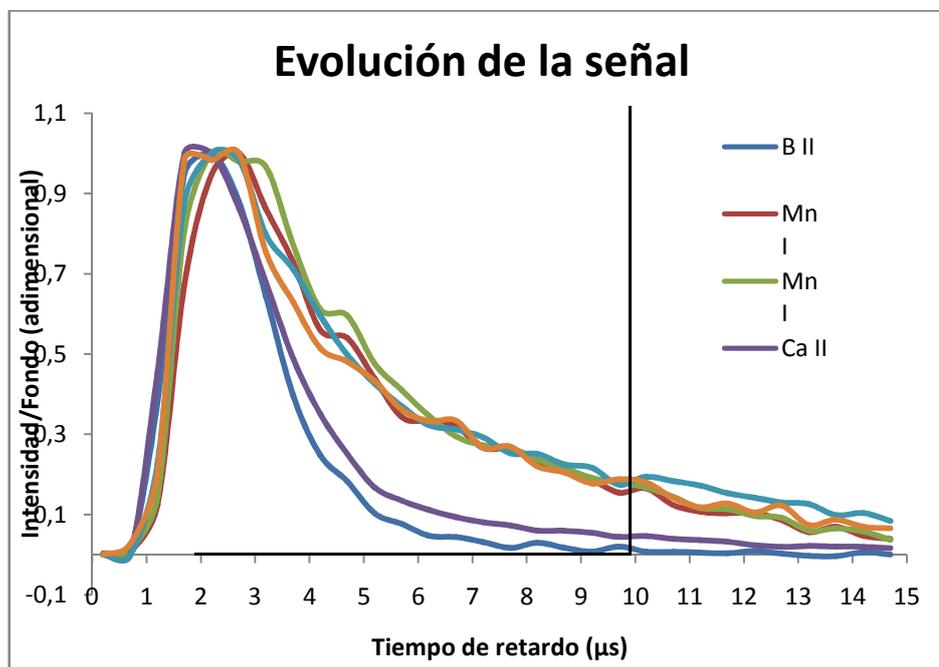


Figura 34. Evolución de la señal/fondo con el tiempo de retardo

Para la elección de los parámetros se tendrán en cuenta que en este trabajo se busca en la medida de lo posible un compromiso entre un aumento de la sensibilidad y una mejora de la relación señal/fondo. Teniendo en cuenta estos factores se escogerá un tiempo de retardo de 2 μs con una ventana temporal de 8 μs (Figura 34).

ANÁLISIS CUALITATIVO

Una vez optimizadas las condiciones de operación del sistema LIBS se procede a llevar a cabo el análisis cualitativo de un conjunto de vidrios con composiciones elementales variadas. La Tabla 8 muestra la composición química de estos vidrios calibrados procedentes de la casa comercial Breitländer. Los análisis LIBS se realizaron manteniendo las mismas condiciones experimentales para todas las muestras, exceptuando la ganancia, debido a que en ciertas ocasiones se producía una saturación en la señal de emisión. Las condiciones de medida se presentan en la

Tabla 9.

Tabla 8. Composición de las muestras

Muestra	[SiO ₂] (%)	[Al ₂ O ₂] (%)	[B ₂ O ₂] (%)	[Na ₂ O ₂] (%)	[K ₂ O ₂] (%)	[MgO ₂] (%)
SV A2	36.80	11.90	3.50	0.30	2.50	3.50
SV B1	51.00	--	--	--	--	--
SV C3	9.90	27.15	19.13	7.90	6.90	--
SV D1	3.00	15.30	25.20	10.00	--	9.00
SV E1	50.90	1.50	6.00	15.00	2.50	--
SV F1	58.23	2.00	3.00	1.00	29.30	1.00
Muestra	[CaO ₂] (%)	[Fe ₂ O ₂] (%)	[FeO ₂] (%)	[MnO ₂] (%)	[ZnO ₂] (%)	[P ₂ O ₂] (%)
SV A2	0.70	0.40	--	39.90	6.60	0.60
SV B1	25.00	19.00	3.00	..	--	--
SV C3	0.03	5.40	--	0.47	--	15.60
SV D1	15.00	0.50	--	--	5.50	5.00
SV E1	5.00	--	--	5.00	2.00	--
SV F1	3.00	--	--	--	0.20	--

Tabla 9. Condiciones de medida

Energía Pulso	20 mJ
Modo de Medida	Full Vertical Binning ²
No. Acumulaciones	15
Tiempo de retardo (μs)	2
Longitud de la ventana temporal(μs)	8
Red de difracción	2400 líneas/mm
Ganancia (Muestras A, B y C)	25
Ganancia (Muestras D, E y F)	50

La Figura 35 muestra una fotografía con las muestras utilizadas en este estudio. De ahora en adelante las muestras se nombrarán únicamente con la letra, por ejemplo la muestra "SV E1" será únicamente la muestra "E".

² En este modo de medida, durante la lectura secuencial de la CCD se acumula toda la información de los 1024 píxeles de una columna.



Figura 35. Muestras de vidrio

El análisis de muestras sólidas mediante la técnica LIBS apenas requiere pretratamiento de la muestra. En este trabajo, los vidrios fueron pulidos utilizando una pulidora LaboPol-S de la casa Struers. De esta forma se reduce la rugosidad de la superficie y se eliminan los cráteres generados durante medidas previas, permitiendo obtener señales más estables.

Para evitar la posible contaminación superficial de la muestra se realiza una pre-ablación de las mismas. En este sentido la Figura 36 muestra la señal de emisión de Al I (394,40 nm) y de su desviación relativa (RSD) en función del número de pulsos láser. Se observa que la señal de Al I requiere un cierto número de pulsos (>35) hasta alcanzar un valor relativamente estable. Por otro lado se observa que el RSD está en torno al 10-15%. El tiempo de estabilización de la señal (número de prepulsos) puede depender de la composición de la muestra (diferencias en las propiedades ópticas y/o térmicas) En este estudio todas las muestras proporcionaban una señal de LIBS estable después de 30-50 pulsos.

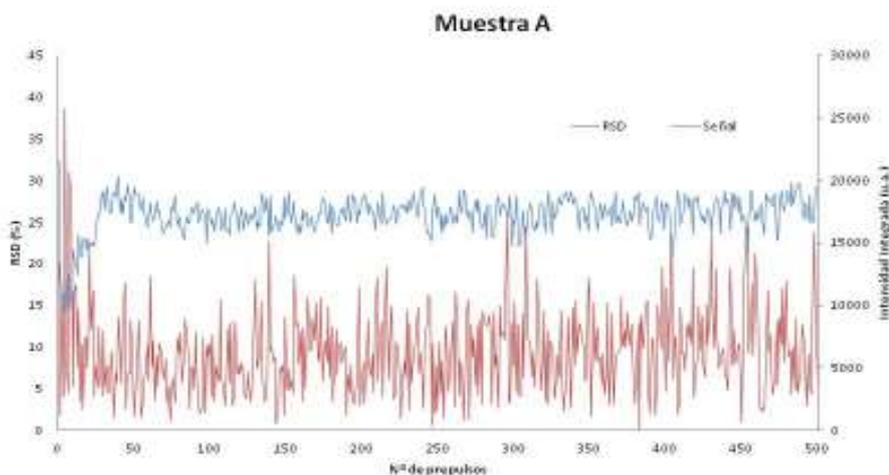


Figura 36. Variación de la señal de emisión de Al I (394.40nm) y de su RSD en función del número de pulsos

A las condiciones experimentales previamente indicadas y después de realizar un proceso de pre-ablación, se obtuvieron los espectros completos de emisión LIBS (En el intervalo permitido por el conjunto espectrógrafo + iCCD)

En la Figura 37 se muestra el espectro completo de la muestra A. en un intervalo entre 190-600 nm.

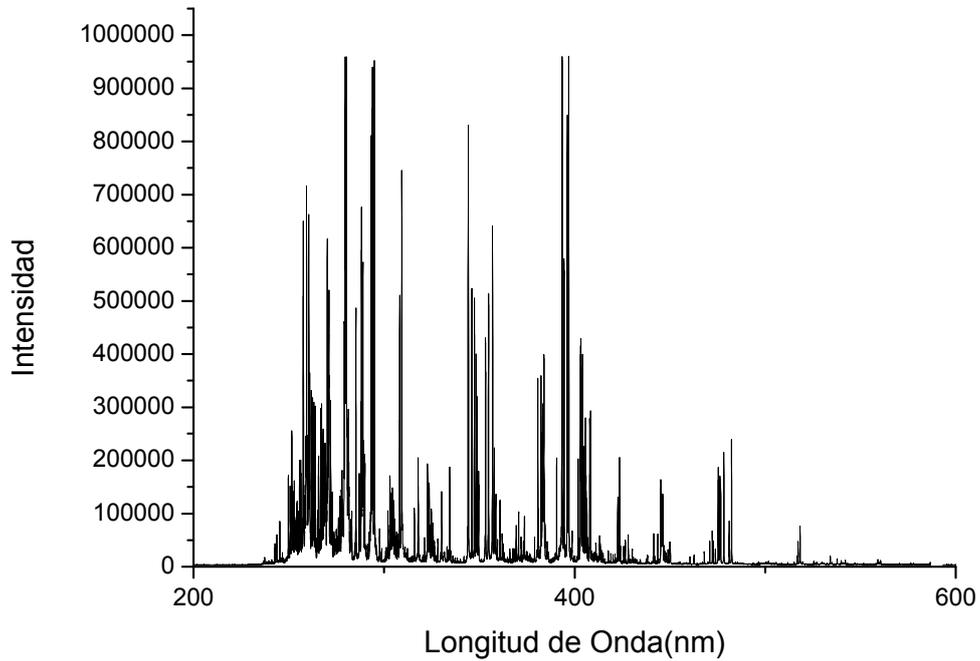


Figura 37. Espectro completo. Muestra A. 200-600 nm

En las Figura 38 y

Figura 39 se comparan los espectros completos de las muestras C, D y F entre 200 y 400 nm y entre 400 y 600 nm respectivamente. Se observa la elevada cantidad de líneas existentes, por lo tanto se optará por recoger información únicamente de ciertas ventanas espectrales que contengan las líneas de emisión características de cada elemento. Se buscan las regiones del espectro con mayor cantidad de información cualitativa:

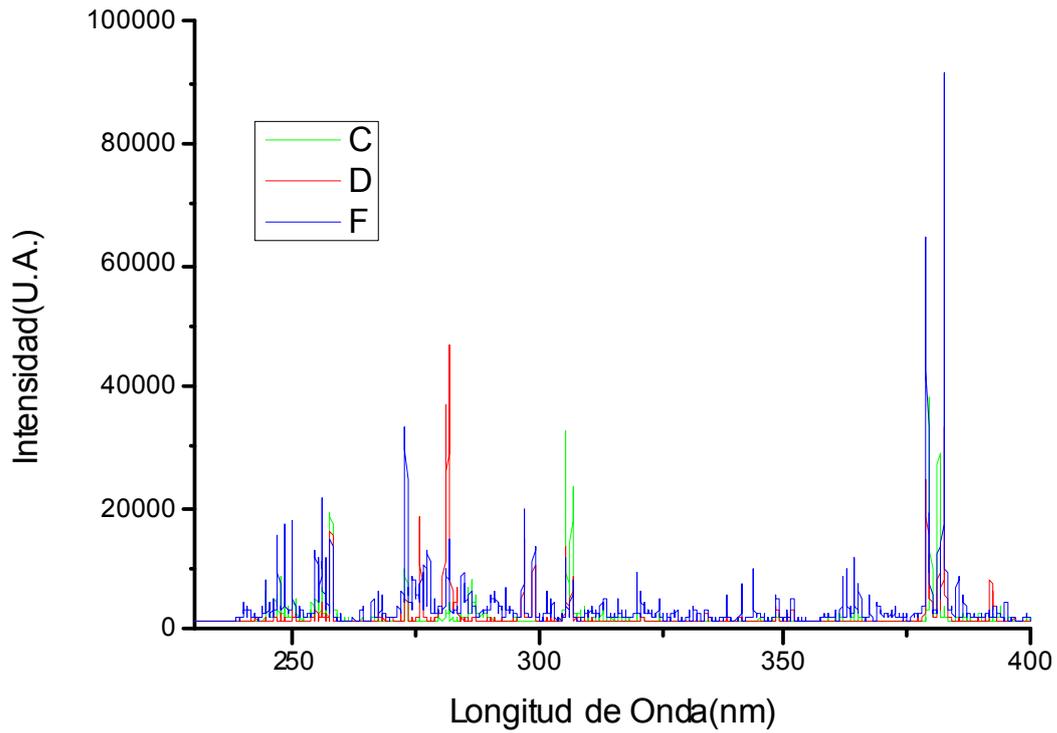


Figura 38. Espectro Completo. Muestras C, D y F. 200-400 nm

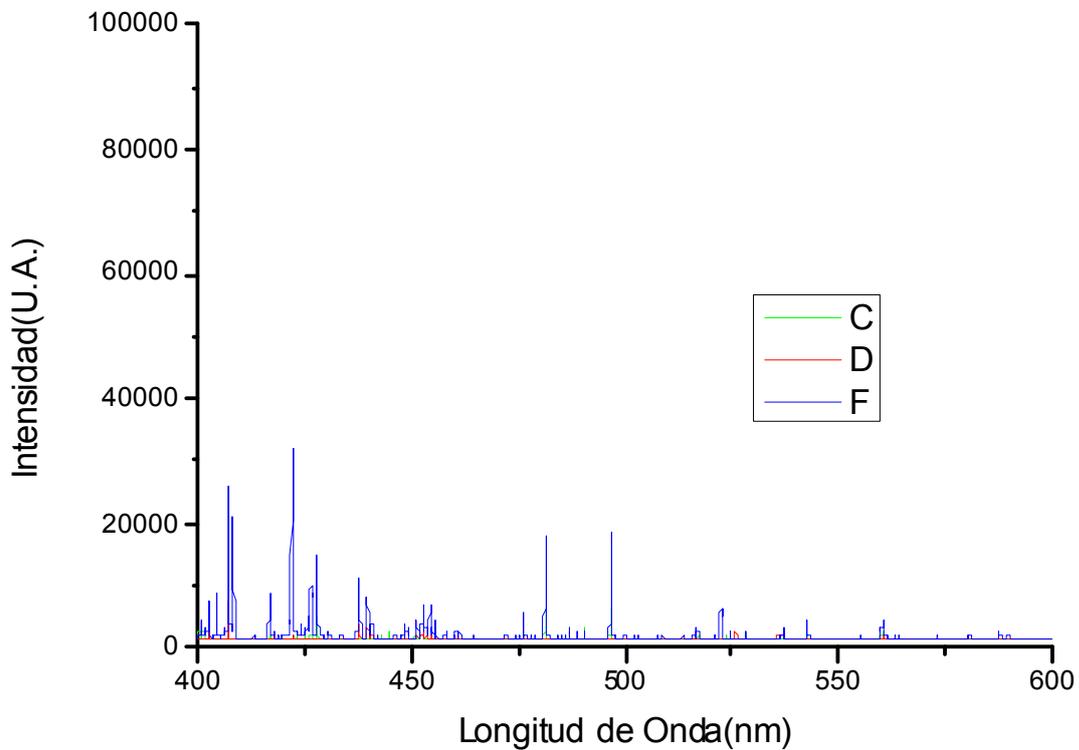


Figura 39. Espectro Completo. Muestras C, D y F. 400-600 nm

Para llevar a cabo el análisis cualitativo de las muestras de vidrio se seleccionaron diferentes líneas espectrales asociadas a los diferentes elementos. En particular se buscan

líneas de emisión con alta intensidad relativa, y en la medida de lo posible libres de interferencias

En la Tabla 10 se presentan las líneas escogidas para cada elemento, además se compara la longitud de onda real³ con la observada experimentalmente.

Tabla 10. Líneas espectrales (nm) seleccionadas, asociadas a los diferentes elementos.

	Teórico	Promedio	Diferencia		Teórico	Promedio	Diferencia
Si I	250,69	250,70	0,01	Ca II	370,60	370,59	0,01
Si I	251,43	251,45	0,02	Ca II	373,69	373,72	0,03
Si I	288,16	288,18	0,02	Ca II	393,37	393,39	0,02
Si I	390,55	390,59	0,04	Ca II	396,85	396,89	0,04
Mg II	279,55	279,55	0,00	B II	345,13	345,13	0,00
Mg II	280,27	280,27	0,00	B I	249,77 ⁴	249,78	0,01
Mg I	285,21	285,22	0,01	Al II	281,62	281,63	0,01
Mn I	403,08	403,11	0,03	Al I	308,22	308,24	0,02
Mn I	403,31	403,35	0,04	Al I	309,27	309,31	0,04
Mn I	403,49	403,48	0,01	Al I	394,40	394,45	0,05
Mn I	404,14	404,18	0,04	Al I	396,15	396,19	0,04
Zn I	330,26 ⁵	330,24	0,02	P I	253,56	253,58	0,02
Zn I	334,50	334,49	0,01	P I	255,33	255,34	0,01
Zn II	255,79	255,82	0,03	Na I	589,00	589,04	0,04
Fe II	238,20	238,19	0,01	Na I	589,59	589,63	0,04
Fe II	239,56	239,54	0,02				
Fe I	248,33	248,34	0,01				

Para poder estudiar con mayor claridad el espectro de emisión se consideran distintas regiones. Se escogieron 10 ventanas espectrales, que contienen información de todos los elementos que se buscan. La longitud de onda en que se centraron estas ventanas espectrales son; 232, 250, 285, 309, 330, 345, 370, 392, 400 y 589 nm. Con este procedimiento se intentó eliminar las zonas que proporcionaba información repetida. A modo de ejemplo la Figura 40 (a-f) muestra las líneas espectrales identificadas (asociadas a los diferentes elementos) obtenidas en las distintas ventanas espectrales en las longitudes de onda indicadas en la Tabla 10. En este caso los espectros se obtuvieron utilizando la muestra con mayor concentración de cada elemento.

³ Se considera como longitud de onda real la proporcionada por el "NIST Atomic Spectra Database" (<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>)

⁴ Línea interferida con Na II (249.78 nm)

⁵ Línea interferida con Na I (330.29 nm)

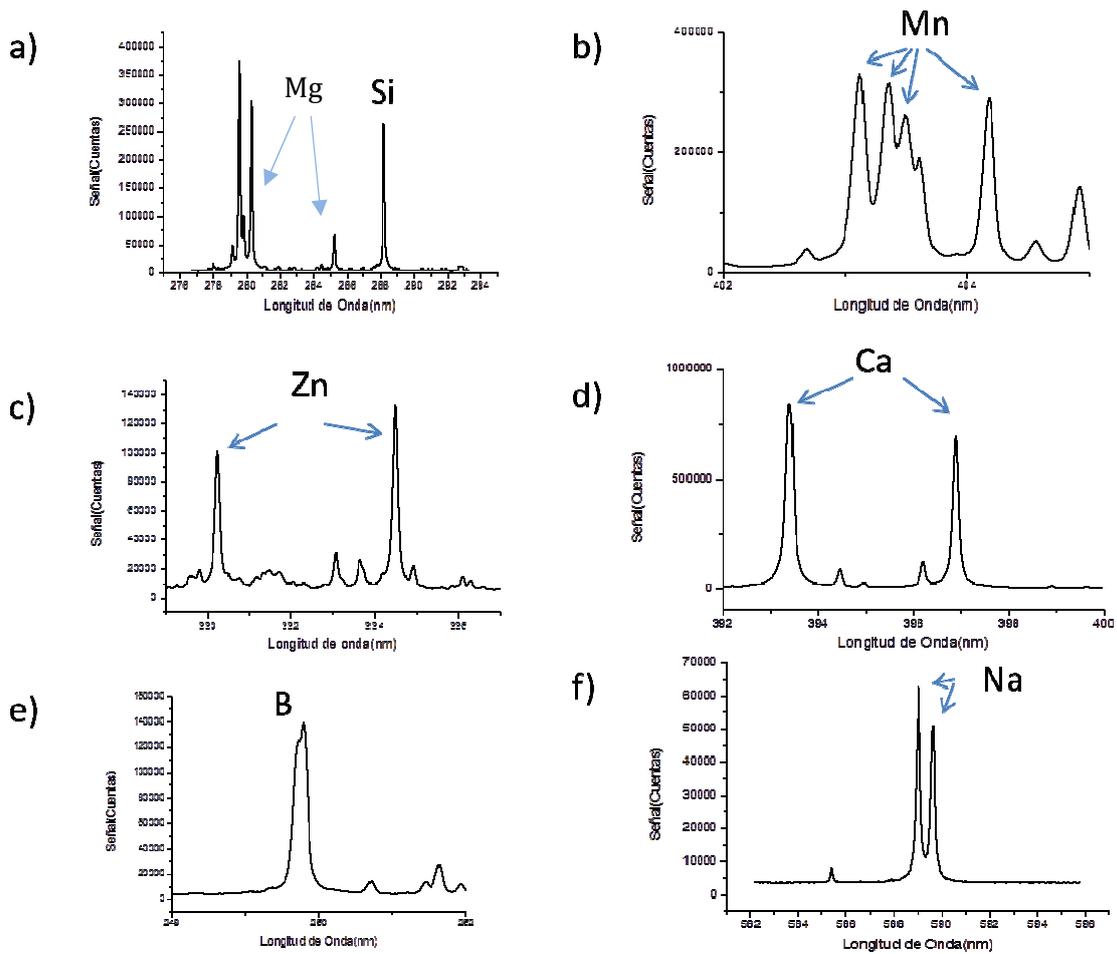


Figura 40. Líneas características de cada elemento. Muestras conocidas.

Observando el espectro de emisión de una muestra desconocida se podría obtener directamente información cualitativa relativa a su composición. Por ejemplo la Figura 41 muestra diferentes ventanas espectrales obtenidas para un vidrio desconocido que denominaremos vidrio Z, en las que se puede identificar la presencia de diferentes elementos tales como Si, Al, Ca y Mg, Zn y Na.

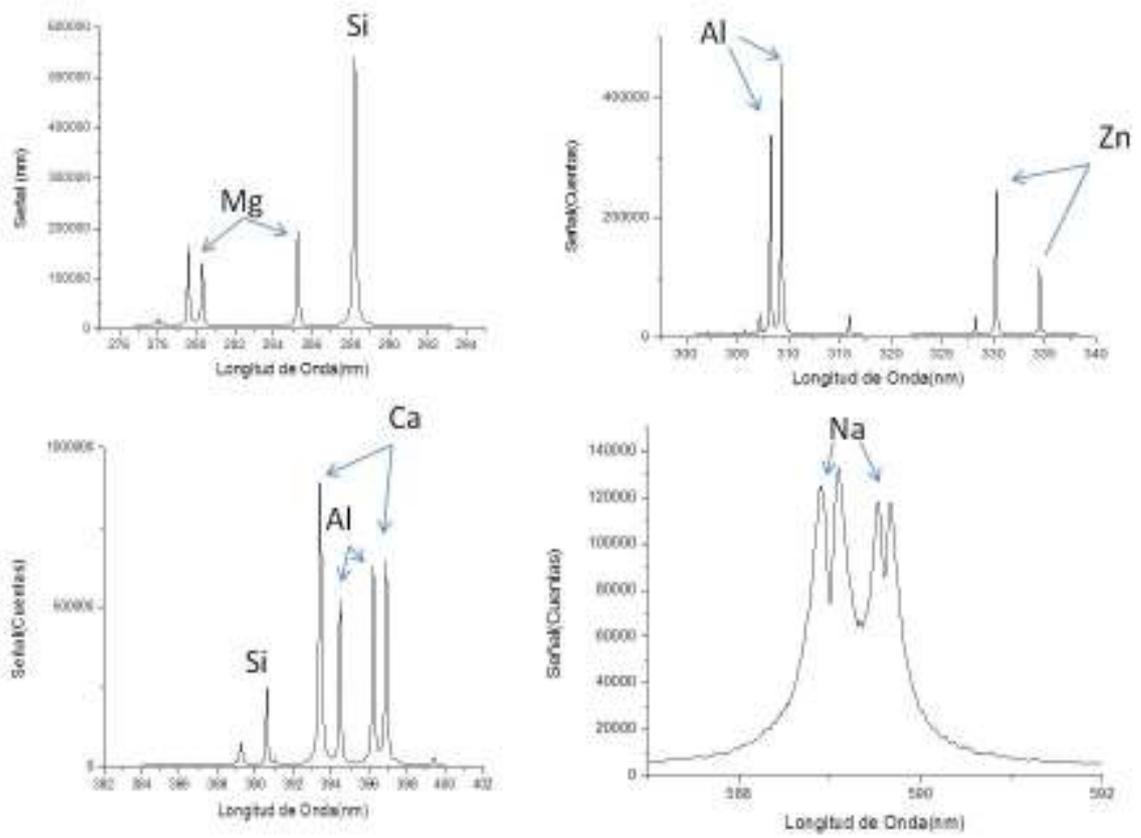


Figura 41. Líneas características- Muestra Z

ANÁLISIS CUANTITATIVO

En este apartado se evalúa la capacidad del sistema LIBS para llevar a cabo un estudio cuantitativo de las muestras de vidrio. En particular se investiga la capacidad de obtener rectas de calibrado utilizando diferentes muestras de vidrio, cuya composición química es conocida.

Como se ha mencionado previamente, una de las principales limitaciones de la técnica LIBS viene dada por los grandes efectos de matriz que presenta. Estos efectos implican que la señal de un elemento no sólo viene dada por la concentración de dicho elemento en la muestra, sino también por la presencia de otros elementos, principalmente el elemento que define la matriz. Además es necesario recordar que las propiedades ópticas y térmicas de la muestra pueden afectar a los procesos de ablación.

A modo de ejemplo, la Figura 42 muestra el espectro de emisión en el que se observa la línea a 330.26 nm de Zn, obtenida para las muestras A, D y F. Si nos fijamos en las concentraciones de ZnO₂ en cada una de estas muestras (ver Tabla 8) y en las intensidades de emisión medida para cada muestra se observa que no mantiene una relación lineal.

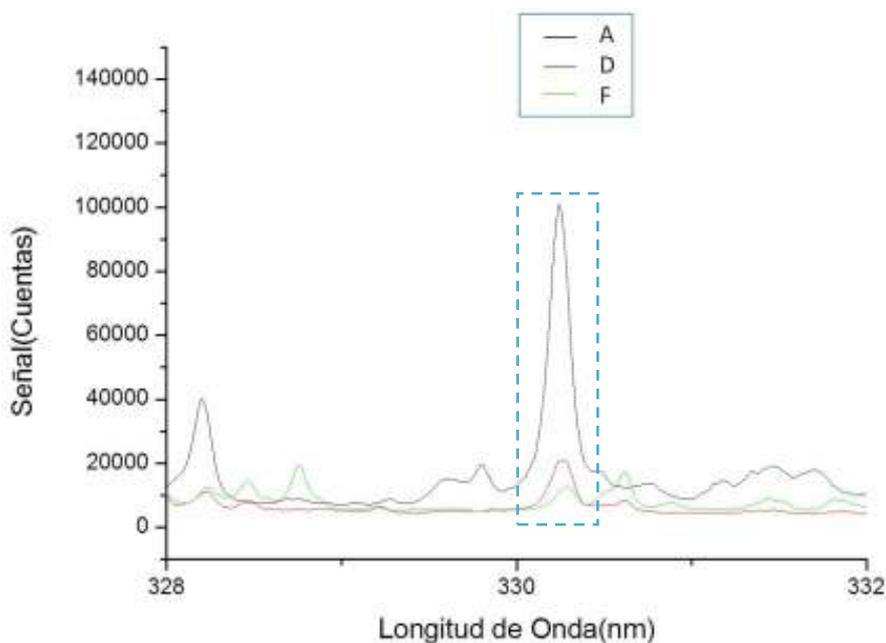


Figura 42. Efectos de Matriz. Línea 330,26 Zinc. Muestras A, D y F

Par obtener las curvas de calibrado es necesario trabajar con señales netas (área integrada bajo la curva sin considerar el fondo). En este sentido, el programa Andor Solis del monocromador permite tratar los datos del espectro de emisión para obtener señales netas. Sin embargo, pueden aparecer interferencias espectrales que dificultan el cálculo.

Por ejemplo la Figura 43 muestra la línea 285.26 nm de Mg I, interferida, con lo que dificulta en gran medida el cálculo del área neta de la misma.

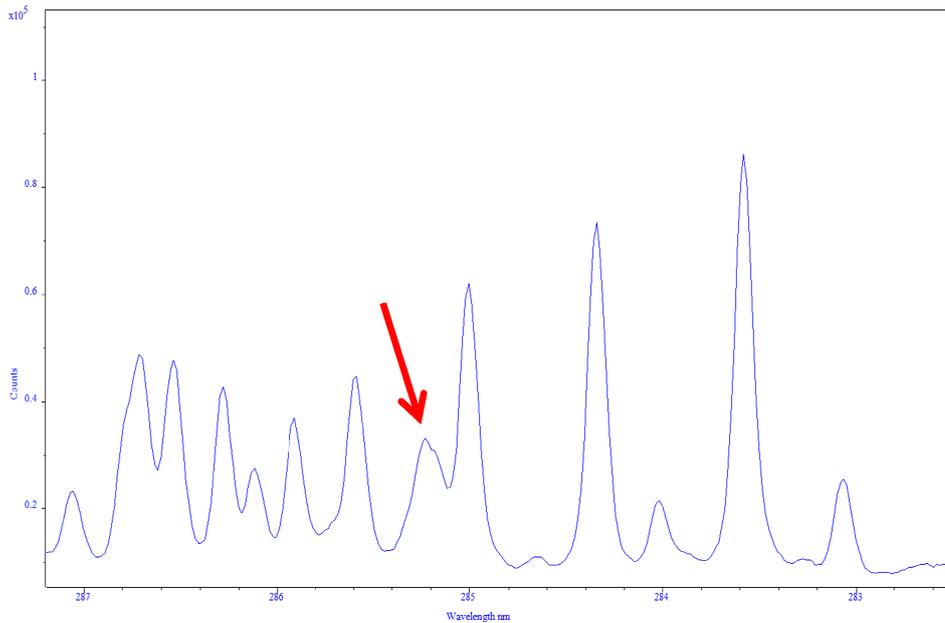


Figura 43. Interferencias Mg I (285.26 nm)

Para corregir las posibles fluctuaciones del plasma, y mejorar la precisión de las medidas se utilizó la señal de Si I como estándar interno ($\lambda=288.15$ nm) y se considerará conocida la concentración de Si en la muestra. La Figura 44 y la Figura 45 muestran las curvas de calibrado obtenidas para aluminio y calcio, al representa la intensidad relativa de emisión I_{el}/I_{Si} , frente a la concentración relativa de cada elemento $[el]/[Si]$.

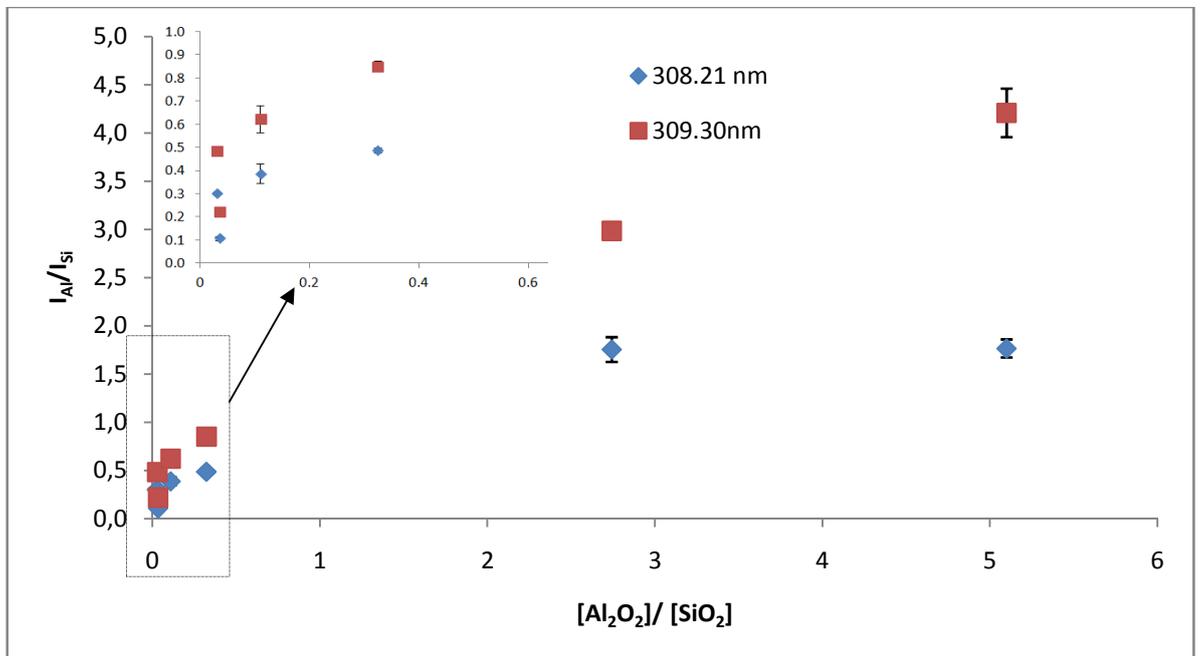


Figura 44. Calibración Al

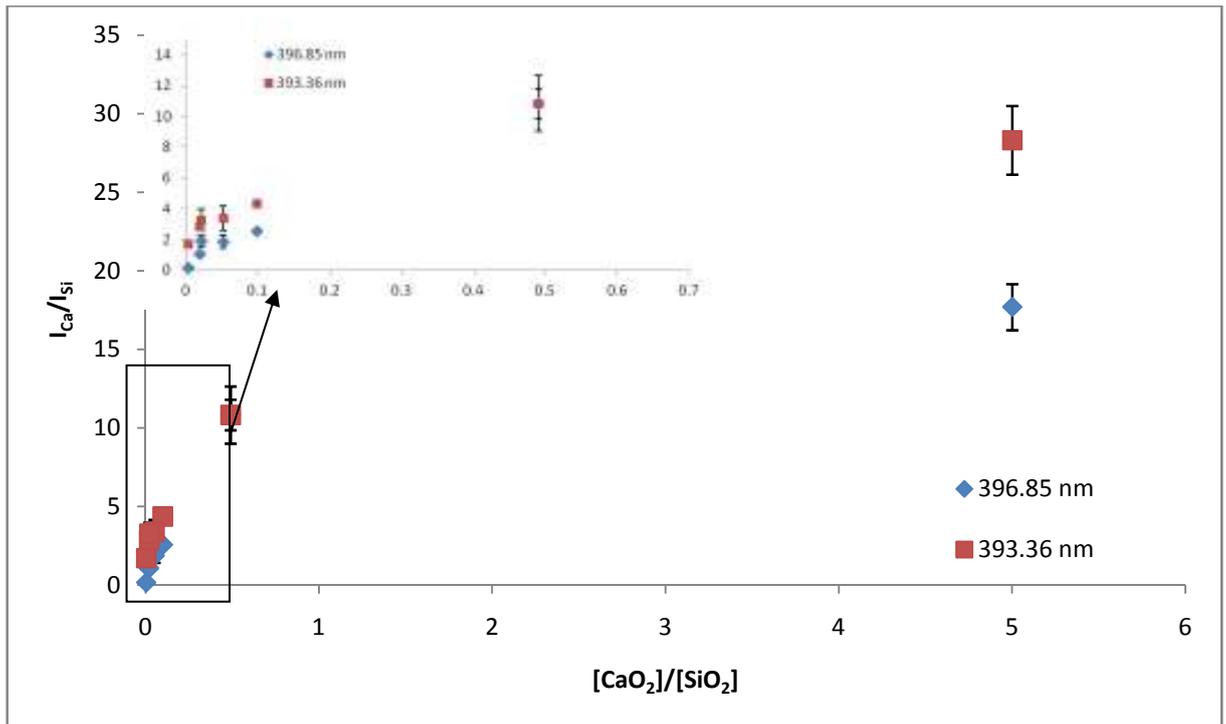


Figura 45. Calibración Ca

Se observa que las curvas no se ajustan adecuadamente a una recta. Este hecho es debido a que estamos pretendiendo realizar una calibración multimatriz, en la que los efectos de matriz tienen gran influencia. Un comportamiento análogo se puede ver en la literatura en estudios sobre los efectos de matriz [32].

También se comprobó si un aumento en la irradiancia del haz podría mejorar la recta de calibrado. Para ello se subió la energía del haz láser a 100mJ/pulso. En la Figura 46 se puede observar que el comportamiento es similar que en el caso con menor energía, representado en la Figura 44.

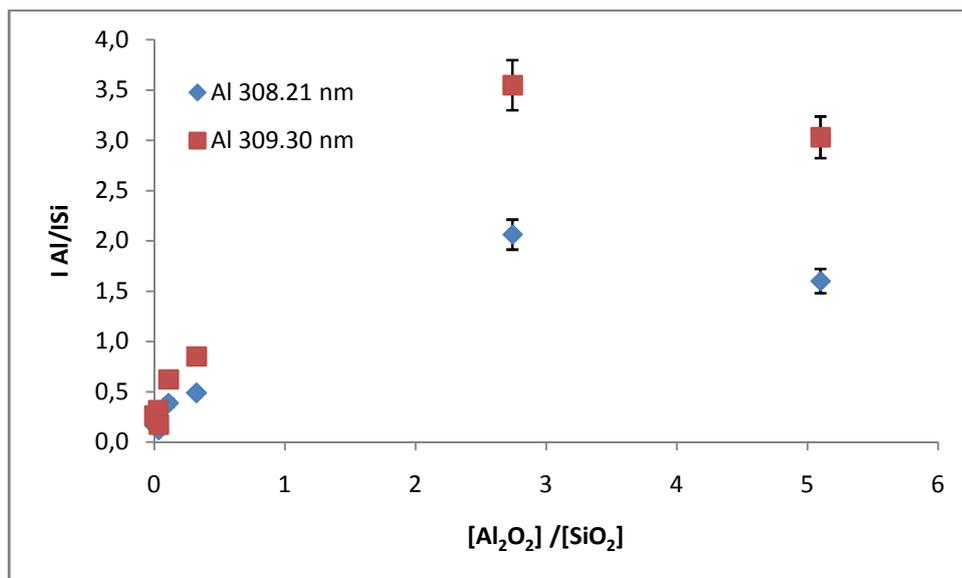


Figura 46. Calibración Aluminio. Energía = 100mJ/pulso

Para evaluar una situación más favorable, se decidió realizar una calibración “matrix-match”, es decir utilizando muestras cuya composición de la matriz es muy similar. Para

ello se utilizó un conjunto de vidrios con un contenido de SiO₂ entorno al 70%. La Tabla 11 muestra la concentración de los distintos elementos.

Tabla 11. Composición Muestras Serie 2

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
1	71.2	7.78	0.027	1.5	0.03	12.8
2	71.2	0.55	0.100	9.0	4.70	13.9
3	67.7	0.99	0.466	10.1	0.22	4.34
4	70.0	0.85	0.015	11.1	2.70	14.3
5	70.6	1.10	0.600	8.8	3.80	14.2
6	70.1	1.20	0.850	8.8	3.80	14.2
7	70.7	0.60	1.800	8.7	3.70	14.0
8	70.7	0.60	1.800	8.7	3.70	14.0
9	71.1	0.60	1.400	8.7	3.70	14.0

En la Figura 47 se observa la curva de calibración. Se realizó un calibrado sopesado, normalizando la señal de magnesio (Línea 285.21 nm) con la señal de silicio (Línea 288.15 nm) como patrón interno.

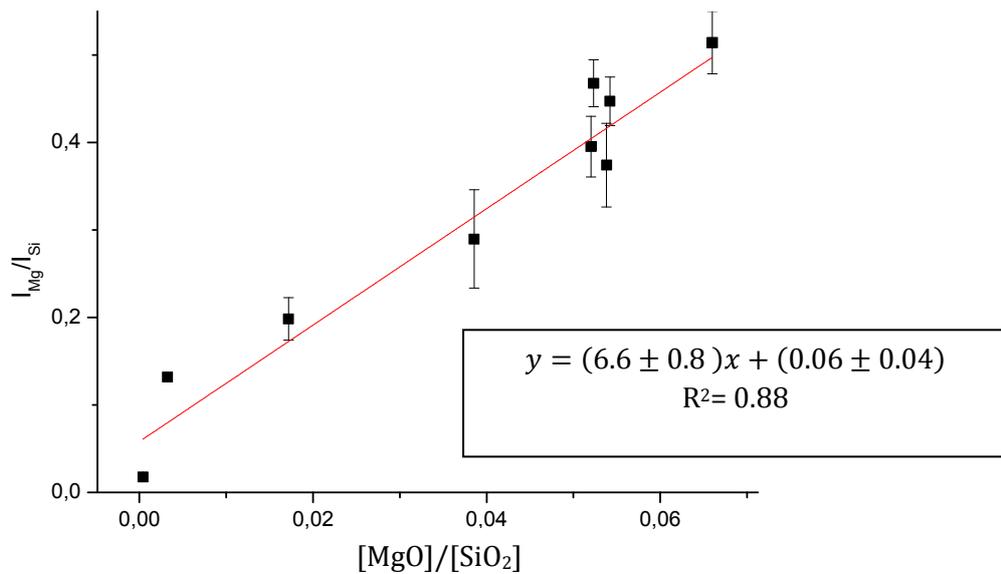


Figura 47. Calibración ponderada Magnesio

Se puede observar como la recta de calibración mejora sensiblemente al realizar el proceso con muestras cuyas matrices son similares. Este aspecto se debe tener en cuenta siempre que se intente realizar calibraciones mediante la técnica LIBS.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han descrito los pasos necesarios para el montaje de un sistema experimental LIBS. Se ha buscado obtener un sistema que presenta estabilidad y robustez, intentando reducir las variaciones de reproducibilidad provenientes del montaje experimental. Además se han expuesto los factores clave que influyen en la señal analítica, realizando un estudio del comportamiento de la señal de emisión en relación con los diversos parámetros del sistema de detección, (eficiencia, ganancia, tiempo de exposición). Además se ha realizado una optimización de diversos parámetros (distancia de trabajo, anchura a media altura...) del sistema LIBS para el análisis de muestras sólidas, vidrios en este caso.

Como muestra del potencial analítico (para el estudio de sólidos) del sistema experimental desarrollado, se ha realizado el análisis de varias muestras de vidrio, exponiendo las capacidades para identificar la presencia de elementos en la muestra a partir del espectro de emisión. La representación de las intensidades de señal de un analito normalizado con respecto al silicio, frente al cociente de las concentraciones de los óxidos correspondientes, muestra una baja correlación cuando se utilizan muestras de diferentes matrices (La concentración de SiO_2 varía entre un 3 y un 58%). Sin embargo si las muestras empleadas tienen matrices similares se obtiene un comportamiento lineal que puede ser utilizado como recta de calibrado.

Finalmente se puede concluir que el sistema desarrollado cumple los requerimientos necesarios para su utilización en diversas aplicaciones, como por ejemplo en el análisis de estalagmitas y petróleos.

TRABAJOS FUTUROS

Una vez se ha realizado el montaje y optimización del sistema de detección LIBS, y se ha comprobado el potencial analítico del mismo se abren diversos caminos a seguir. El primero de ellos sería el uso de tratamiento de datos multivariante. Mediante este tratamiento se puede implementar el sistema LIBS como herramienta de clasificación cualitativa de muestras, lo que puede proporcionar aplicaciones a diversos campos. En la parte del análisis cuantitativo, un tratamiento multivariante, tomando información de varias líneas de emisión de un mismo elemento, puede mejorar sensiblemente los inconvenientes encontrados en este trabajo, como los efectos de matriz. Se tiene previsto utilizar esta metodología en el análisis de muestras geológicas (estalagmitas, petróleos), y ambientales, análisis de suelos.

Además se comenzarán a realizar estudios de mejora de sensibilidad en la señal LIBS mediante la aplicación de campos magnéticos estáticos durante el proceso de ablación y mediante una modificación de las condiciones atmosféricas (presión y gas circundante).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Fundamentals and Application*, 1st ed. Berlin: Springer-Verlag, 2012.
- [2] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*, 1st ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [3] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community.," *Applied spectroscopy*, vol. 64, no. 12, pp. 335-66, Dec. 2010.
- [4] D. Body and B. L. Chadwick, "Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system & ,," *Atomic Spectroscopy*, no. October 2000, pp. 725-736, 2001.
- [5] L. Caneve, A. Diamanti, F. Grimaldi, G. Palleschi, V. Spizzichino, and F. Valentini, "Analysis of fresco by laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 8, pp. 702-706, Aug. 2010.
- [6] R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, G. S. Senesi, and A. De Giacomo, "Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications: a review of methods and results.," *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 10, no. 8, pp. 7434-68, Jan. 2010.
- [7] C. a. Munson, F. C. De Lucia, T. Piehler, K. L. McNesby, and A. W. Miziolek, "Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, no. 7-8, pp. 1217-1224, Aug. 2005.
- [8] F. C. De Lucia and J. L. Gottfried, "Influence of variable selection on partial least squares discriminant analysis models for explosive residue classification," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 66, no. 2, pp. 122-128, Feb. 2011.
- [9] A. K. Myakalwar et al., "Laser-induced breakdown spectroscopy-based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis.," *Talanta*, vol. 87, pp. 53-9, Dec. 2011.
- [10] a. F. M. Y. Haider and Z. H. Khan, "Determination of Ca content of coral skeleton by analyte additive method using the LIBS technique," *Optics & Laser Technology*, vol. 44, no. 6, pp. 1654-1659, Sep. 2012.
- [11] D. Marcos-Martinez, J. a Ayala, R. C. Izquierdo-Hornillos, F. J. M. de Villena, and J. O. Caceres, "Identification and discrimination of bacterial strains by laser

- induced breakdown spectroscopy and neural networks.,” *Talanta*, vol. 84, no. 3, pp. 730-7, May 2011.
- [12] S. Almaviva, L. Caneve, F. Colao, R. Fantoni, and G. Maddaluno, “Laboratory feasibility study of fusion vessel inner wall chemical analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy,” *Chemical Physics*, vol. 398, pp. 228-232, Apr. 2012.
- [13] P. Monkhouse, “On-line spectroscopic and spectrometric methods for the determination of metal species in industrial processes,” *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010.
- [14] D. W. Hahn and N. Omenetto, “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields.,” *Applied spectroscopy*, vol. 66, no. 4, pp. 347-419, Apr. 2012.
- [15] M. Tripathi, K. E. Eseller, F.-Y. Yueh, and J. P. Singh, “Multivariate calibration of spectra obtained by Laser Induced Breakdown Spectroscopy of plutonium oxide surrogate residues,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, no. 11–12, pp. 1212-1218, Nov. 2009.
- [16] R. Barbini, F. Colao, V. Lazic, and R. Fantoni, “On board LIBS analysis of marine sediments collected during the XVI Italian campaign in Antarctica,” *Acta Part B: Atomic*, vol. 57, no. November 2001, pp. 1203-1218, 2002.
- [17] F. R. Doucet, P. J. Faustino, M. Sabsabi, and R. C. Lyon, “Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 23, no. 5, p. 694, 2008.
- [18] X. Mao, A. a. Bol’shakov, D. L. Perry, O. Sorkhabi, and R. E. Russo, “Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry: Parameter influence on boron isotope measurements,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 66, no. 8, pp. 604-609, Aug. 2011.
- [19] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi, “Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 1, pp. 1-14, Jan. 2010.
- [20] A. Bogaerts, “Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, no. 11, pp. 1867-1893, Nov. 2003.
- [21] R. Mayo García, “Estudio de iones de Zr, Cd y Ag mediante espectrometría de ruptura inducida por láser,” Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones, Madrid, 2005.
- [22] J. Bengoechea, “Caracterización de plasmas producidos por láser mediante espectroscopía de emisión. Aplicación a la determinación de parámetros Stark,” Universidad del País Vasco, Euskal Herriko Unibertsitatea, 2005.

- [23] R. E. Russo, X. Mao, J. H. Yoo, and J. J. Gonzalez, "Laser Ablation," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 1st ed., J. P. Singh and S. N. Thakur, Eds. Elsevier B.V., 2007, pp. 49-82.
- [24] A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, Eds., *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Fundamental and Applications*, 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [25] J. M. Vadillo and J. J. Laserna, "Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59, no. 2, pp. 147-161, Feb. 2004.
- [26] A. J. Effenberger and J. R. Scott, "Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra," *Sensors*, vol. 10, no. 5, pp. 4907-4925, May 2010.
- [27] J. Cowpe and J. Astin, "Application of response surface methodology to laser-induced breakdown spectroscopy: Influences of hardware configuration," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007.
- [28] Z. Arp and D. Cremers, "Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure: preliminary study for a Venus mission," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004.
- [29] B. Lal, L. St-Onge, F.-Y. Yueh, and J. P. Singh, "LIBS Technique for Powder Materials," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 1st ed., J. P. Singh and S. N. Thakur, Eds. Elsevier B.V., 2007, pp. 286-311.
- [30] G. Galbács, I. Kevei-Bárány, E. Szőke, N. Jedlinszki, I. B. Gornushkin, and M. Z. Galbács, "A study of stalagmite samples from Baradla Cave (Hungary) by laser induced plasma spectrometry with automatic signal correction," *Microchemical Journal*, vol. 99, no. 2, pp. 406-414, Nov. 2011.
- [31] P. Pouli, K. Melessanaki, a. Giakoumaki, V. Argyropoulos, and D. Anglos, "Measuring the thickness of protective coatings on historic metal objects using nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopy depth profiling," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, no. 7-8, pp. 1163-1171, Aug. 2005.
- [32] J. A. Aguilera, C. Aragón, V. Madurga, and J. Manrique, "Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, no. 10, pp. 993-998, Oct. 2009.