

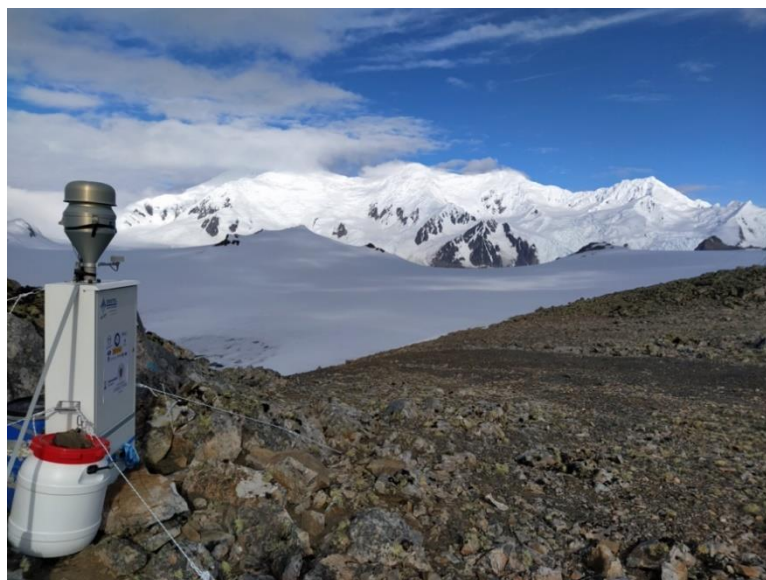


Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza



Trabajo Fin de Grado

Calibración libre aplicada a la determinación de metales en muestras de la XXXIII campaña antártica mediante técnica láser



Isla Livingston – La Antártida. 2020 © Grupo Química y Medio Ambiente- UNIZAR

Patricia Rivas Rubio

Director: Jesús Manuel Anzano Lacarte
Facultad de Ciencias, Febrero, 2021

AGRADECIMIENTOS

Al Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, y en particular a Cristina del Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales de la Universidad de Zaragoza por el trato, la paciencia y el trabajo realizado en el tratamiento FESEM de las muestras.

A la Universidad de Zaragoza por darme la oportunidad de llegar hasta aquí, en particular al grupo Química y Medio Ambiente que me han acogido estos últimos meses.

A Jesús por tutorizarme, aconsejarme, darme independencia a la par que cariño y enseñarme de lo que soy capaz de conseguir. A Roberto, a Andrés, a César, a Abrahan y en especial a Dani, por dedicarme vuestro tiempo para resolver todas mis dudas e inquietudes.

A todos mis amigos, pero en especial a los que he conocido en la universidad con los que he compartido lloros y risas durante estos años de la Universidad, sin vosotros no habría llegado hasta aquí, soy muy afortunada.

Por último, a mi familia, a mi madre y a mi hermano por apoyarme tantísimo estos años. Esto va por ti papá.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, Proyecto CTM2017-82929-R, el Fondo Social Europeo - Gobierno de Aragón, grupo Química y Medio Ambiente (E49_20R) y la Universidad de Zaragoza.



Acrónimos

ASV	Anodic stripping voltammetry, (voltimetría de redisolución anódica).
CCD	Coupled Charge Devised, (dispositivo de transferencia de carga).
CF	Free Calibration, (Calibración Libre).
ICP	Inductively Coupled Plasma, (plasma de acoplamiento inductivo).
iCCD	Intensified Coupled Charge Devised, (dispositivo de transferencia de carga).
LASER	Light Amplification by Simulated Emission of Radiation, (amplificación de la luz mediante emisión estimulada de radiación).
LIBS	Laser- Induced breakdown spectroscopy, (espectroscopía de descomposición inducida por láser).
Nd:YAG	Neodymium-dopped ytrium aluminium garnet. (granate de itrio y aluminio dopado con impurezas de neodimio).
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, (espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo).
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emisión Spectrometry, (espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo).
EAA-ET/llama	Atomic Absorption Spectroscopy-Electrothermal atomization/flame, (Espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica/ llama).
DES	Deep Eutectic Solvents, (disolventes eutécticos profundos).
LPME	Liquid-phase microextraction, (micro extracción en fase líquida).
XRF	X-Ray Fluorescence, (fluorescencia de rayos X).
SNR	Signal-noise ratio, (relación señal-ruido).
LTE	Local Termal Equilibrium, (equilibrio local termodinámico).
TFG	Trabajo fin de Grado.
EII	Ionización de impacto electrónico, (Electronic impact ionization).
MPI	Ionización multifotónica, (multiphoton ionization).
NIST	National Institute of Standards and Technology, (Instituto nacional de estándares y tecnología).
S/R	Señal-ruido.
SNR	Signal-to-noise ratio.
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo. (Field Emission Scanning Electron Microscopy).
LOQ	Límite de Cuantificación. (Limit of quantification).
LOD	Límite de Detección. (Limit of detection).

Resumen

La espectrometría de descomposición inducida por láser (LIBS) es una técnica capaz de realizar un análisis multielemental de una manera rápida, sencilla y sin necesidad de tratamiento de muestra. Esta técnica cuenta con un amplio campo de aplicaciones, destacando el análisis medioambiental.

En el presente trabajo se ha realizado una búsqueda bibliográfica de la técnica, se ha estudiado su fundamento y manejado la instrumentación analítica para tal fin. Además, se ha utilizado en la determinación de metales en filtros de material particulado antárticos. Como novedad se ha desarrollado una metodología que la convierte en un método analítico de respuesta rápida ya que no es necesario utilizar patrones de calibración, la calibración libre (CL). LIBS-CL es una técnica muy prometedora, a juzgar por los resultados del presente TFG, abriendo las puertas para innovar y utilizar otras estrategias que aumenten la sensibilidad de la técnica.

Las muestras de filtros antárticos fueron observadas en el microscopio de barrido electrónico obteniendo unas fotografías en las que se detecta la presencia de metales y, en algún filtro, posible material biológico.

Abstract

Laser-induced decomposition spectrometry (LIBS) is a technique capable of performing multi-elemental analysis quickly, easily and without the need for sample treatment. This technique has a wide field of applications, highlighting the environmental analysis.

In the present work, a bibliographic search of the technique has been carried out, its foundation has been studied and the analytical instrumentation used for this purpose. It has also been used in the determination of metals in Antarctic particulate filters. As a novelty, a methodology has been developed that makes it a quick response analytical method since it is not necessary to use calibration standards, free calibration (CL). LIBS-CL is a very promising technique, judging by the results of this TFG, opening the doors to innovate and use other strategies that increase the sensitivity of the technique.

The Antarctic filter samples were observed in the scanning electron microscope, obtaining photographs in which the presence of metals was detected and, in some filters, possible biological material.

Tablas

Tabla 1. Experimentos para optimizar los parámetros	21
Tabla 2. Resultados de la optimización de la energía mediante Matlab: Señal de Ca a 422 nm	25
Tabla 3. Resultados de la optimización de la ganancia mediante Matlab: Señal de Ca a 422 nm	26
Tabla 4. Resultados de la optimización del tiempo de retraso (o delay) mediante Matlab: Señal Ca a 422 nm	28
Tabla 5. Identificación de señales espectrales mediante CF-LIBS.....	30
Tabla 6. Integración de señales espectroscópicas	31
Tabla 7. Estudio de la densidad electrónica	32
Tabla 8. Estudio de la temperatura del plasma	32
Tabla 9. Resultados obtenidos en la determinación de metales mediante CL-LIBS	32
Tabla 10. Parámetros instrumentales optimizados	34
Tabla 11. Composición media y RSD en %	34
Tabla 12. Estudios realizados por el grupo Química y Medio Ambiente mediante LIBS	40
Tabla 13. Señales utilizadas para CF-LIBS muestra 1	41
Tabla 14. Señales utilizadas para CF-LIBS muestra 2	42
Tabla 15. Señales utilizadas para CF-LIBS muestra 3	43
Tabla 16. Composición M1, M2, M3.....	43
Tabla 17. Datos NIST triplete O a 777 nm	45
Tabla 18. Resultado FESEM de sal en la Muestra 4 en %	49
Tabla 19. Resultado FESEM Muestra 3 en %.....	49
Tabla 20. Resultado FESEM Muestra 2 en %.....	50
Tabla 21. Resultado FESEM Muestra 1 en %.....	51

Figuras

Figura 1. Formación y evolución del plasma	12
Figura 2. Mapa de la Antártida.....	19
Figura 3. Captador DHA 80.....	19
Figura 4. Instrumentación utilizada en este TFG.....	19
Figura 5. Identificación doblete de Na a 589 nm	21
Figura 6. Integración pico del Ca a 422 nm	21
Figura 7. Ejemplo de deconvolución.....	23
Figura 8. Cálculo densidad electrónica	23

Figura 9. Representación Saha-Boltzmann en una muestra de filtro de aire.....	24
Figura 10. Composición de la muestra	24
Figura 11. Optimización de Energía del láser de Nd-YAG.....	25
Figura 12. Optimización de Ganancia del láser de Nd-YAG.....	26
Figura 13. Optimización de Tiempo de retraso (o delay)	27
Figura 14. Optimización de Tiempo de retraso (o delay) picos Al a 308.2 ns y 309.2 ns	28
Figura 15. LOQ/LOD en un espectro	29
Figura 16. Análisis cualitativo Muestra 4_1.....	29
Figura 17. Análisis cuantitativo Muestra 4_1	31
Figura 18. Imagen obtenida por FESEM en un filtro de teflón.....	33
Figura 19. Imagen obtenida por FESEM en la Muestra 4	34
Figura 20. Muestra 1 con las señales para el análisis cuantitativo marcadas	41
Figura 21. Muestra 2 con las señales para el análisis cuantitativo marcadas	42
Figura 22. Muestra 3 con las señales para el análisis cuantitativo marcadas	43
Figura 23. Template.....	44
Figura 24. Primer paso Deconvolución.....	46
Figura 25. Segundo paso Deconvolución.....	46
Figura 26. Tercer paso Deconvolución	47
Figura 27. Equipo FESEM del Servicio de Microscopía de la Universidad de Zaragoza	48
Figura 28. Porta muestras FESEM	49
Figura 29. Muestra 4 x38 aumentos.....	49
Figura 30. Muestra 4 x1000 aumentos.....	49
Figura 31. Muestra 3 x38 aumentos.....	50
Figura 32. Muestra 3 x500 aumentos.....	50
Figura 33. Muestra 2 x38 aumentos.....	50
Figura 34. Muestra 2 x500 aumentos.....	50
Figura 35. Muestra 1 x38 aumentos.....	51
Figura 36. Muestra 1 x500 aumentos.....	51

Anexos

Anexo 1. Metodología de trabajo del programa LIBS++ para calibración libre.....	39
Anexo 2. Estudios realizados por el Grupo Química y Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza	40
Anexo 3. Resultados obtenidos para Muestra 1, 2 y 3	41
Anexo 4. Ampliación espectro análisis cualitativo Muestra 4	44
Anexo 5. Integración de señales	45
Anexo 6. Instrumentación FESEM.....	48
Anexo 7. Resultados en muestras de filtros de aire mediante FESEM	49
Anexo 8. Gráficas S/R de los parámetros instrumentales optimizados	52
Anexo 9. Patente del método LIBS-CL	53
Anexo 10. Normas específicas en el laboratorio láser	54

Índice

1. Introducción.....	10
1.1. Espectroscopía de descomposición inducida por láser.....	11
1.1.1. Fundamentos del LIBS.....	11
1.1.2. Características de la técnica.....	13
1.1.3. Instrumentación.....	13
1.1.4. Análisis Espectroscópico.....	14
1.1.5. Aplicaciones.....	17
1.2. Objetivos.....	18
2. Experimental.....	18
2.1 Muestra estudiada.....	18
2.2 Instrumentación.....	19
2.3 Procedimiento.....	20
2.3.1 Tratamiento de muestra	20
2.3.2 Optimización de los parámetros instrumentales	20
2.3.3 Caracterización de filtros de aire utilizando CF-LIBS.	21
3. Resultados y discusión.....	25
3.1. Optimización de parámetros instrumentales.....	25
3.1.1 Energía.....	25
3.1.2 Ganancia.....	26
3.1.3 Tiempo de retraso (o delay)	27
3.2. Caracterización de filtros de aire mediante CF-LIBS....	29
3.2.1. Análisis Cualitativo.....	29
3.2.2. Análisis Cuantitativo.....	30
3.3. Estudio realizado mediante FESEM.....	33
4. Conclusiones.....	34
5. Referencias.....	36
6. Anexos.....	39

1. Introducción

Los aerosoles atmosféricos son compuestos sólidos o gaseosos presentes en suspensión en la atmósfera que se originan de manera natural como en una erupción volcánica o de manera antropogénica como en el quemado de combustibles fósiles¹. El incremento interés por el estudio de los aerosoles es debido a los efectos adversos que causan en el clima y los ecosistemas, afectando a la calidad del aire y al cambio climático, debidos a la interacción de las partículas con la radiación solar, dispersando y absorbiendo la misma (efecto directo), y actuando como núcleos de condensación para la formación de nubes (efecto indirecto).

Una parte mayoritaria del material particulado atmosférico proviene de la resuspensión de materia crustal por efecto mecánico (materia mineral). El mejor conocimiento del material particulado atmosférico presente en las zonas de toma de muestras ayuda a una mejor comprensión del estado actual del medio ambiente Antártico, una zona especialmente singular, tanto por sus particularidades climáticas como por su alejamiento de la actividad humana. Por otro lado, el desarrollo de técnicas de medición que permitan cuantificar la materia mineral en suspensión se ha demandado desde la comunidad científica para una mejor evaluación ambiental del impacto de los aerosoles crustales. La disponibilidad de métodos analíticos capaces de proporcionar información sobre la distribución de elementos minerales en filtros de aire es un aspecto clave en el ámbito de las ciencias ambientales².

La emisión de contaminantes a la troposfera afecta directamente a lugares remotos del Planeta, incluso lugares protegidos como los círculos polares se ven afectados por el aumento progresivo de la contaminación. El transporte de materia particulada depende del viento y de las condiciones meteorológicas y la Antártida además de estar considerada como el lugar más virgen y remoto del Planeta se dice que esta región es una trampa para aerosoles de otros lugares⁵.

Desde hace 5 años se realiza una expedición científica a la Antártida donde participa el laboratorio láser (<https://laser.unizar.es>) perteneciente al Grupo de investigación Química y Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias (<https://quimicaymedioambiente.unizar.es>) de la Universidad de Zaragoza y Química Láser (<https://www.ucm.es/quimicalaser>) de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, para estudiar la [caracterización de aerosoles atmosféricos](#). Los estudios que se han ido llevando a cabo en estos años en la región antártica revelan un alto contenido en metales pesados en el aire, mucho mayor que el encontrado en el suelo, llegando a la conclusión que la contaminación no se genera en la isla, si no que mediante vientos circumpolares ha llegado a ella^{3,4}

Una de las técnicas más utilizadas para realizar la determinación de metales en aerosoles atmosféricos es el plasma de acoplamiento inductivo, ICP con o sin acoplamiento de espectrometría de masas, se trata de una técnica que ofrece unas altas capacidades analíticas obteniendo resultados con alta precisión y unos límites de detección muy bajos.⁶ En su defecto, se trata de una de las técnicas de mayor coste, cuyo mantenimiento también es caro y que necesitan un pretratamiento de muestra para poder realizar los análisis⁷ En los últimos años, la técnica de espectroscopía de descomposición inducida por láser, LIBS, también conocida como espectroscopía de plasma inducida por láser, LIPS, ha cogido fuerza en este tipo de análisis ya que no necesita una preparación de muestra y permite realizar los análisis in-situ, lo que evita la posible contaminación de la muestra.

También hay estudios que determinan metales de aerosoles atmosféricos mediante LIDAR-Raman o LIBS-Raman que al combinar dos técnicas analíticas se obtienen resultados más detallados⁸

1.1 Espectroscopía de descomposición inducida por láser

La espectroscopía de disociación inducida por láser, LIBS es una técnica espectroscópica de emisión atómica que surgió en 1980 por Kremers y Radziensky. La técnica utiliza un láser pulsado de alta energía focalizado en la muestra como fuente de ablación y excitación. El material vaporizado constituido tanto por átomos, iones y moléculas se excita a un nivel de energía superior y al volver al nivel de energía más bajo, emite una radiación a una longitud de onda específica para cada elemento. Esta radiación se recoge y se transforma para luego ser representada gráficamente obteniendo el correspondiente espectro de emisión, en el que en el eje de ordenadas se representa la intensidad de emisión en “counts” y en el eje de abscisas la longitud de onda en nanómetros.⁹

LIBS permite la identificación de cualquier elemento de la tabla periódica. En definitiva, estamos ante una técnica multi-elemental cualitativa y cuantitativa, que puede realizarse sobre una muestra en cualquier estado de agregación. Estas características sumado a la rapidez y a la capacidad de análisis in-situ conforma una técnica con numerosas aplicaciones en diferentes campos de la actualidad.¹⁰

1.1.1 Fundamentos del LIBS

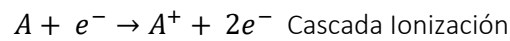
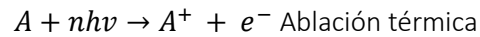
La técnica se basa en el análisis del espectro de emisión generado en un plasma inducido por láser con temperaturas muy elevadas, entre 10.000 K y 30.000 K¹²

En un primer lugar se produce la emisión continua de la radiación que carece de importancia analítica, en cambio inmediatamente el plasma se expande y se enfría hasta colapsar, es en este tramo cuando pueden estudiarse las líneas y bandas de emisión. Es decir, existe una dependencia temporal de las señales generadas en el seno del plasma, por lo que las medidas también se realizaran dependientes del tiempo, por ejemplo, de manera general la diferencia entre ambas etapas es de $1\mu\text{s}$, por ello es importante optimizar el tiempo de retraso (o delay) con el que se hace la medida desde el momento que se dispara el láser¹¹

El plasma o también conocido como cuarto estado de la materia, es un conjunto de átomos, moléculas, iones y electrones libres, donde las especies actúan de forma colectiva, haciendo que posea una carga eléctrica global nula.¹² Un plasma se caracteriza por la densidad y la temperatura electrónicas,¹⁶ la densidad electrónica debe encontrarse entre $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ya que en estas condiciones el plasma se encuentra en equilibrio local termodinámico, LTE, condición necesaria para realizar un análisis cuantitativo mediante LIBS. En esas condiciones de densidad electrónica, el espectro obtenido está formado por líneas de emisión de diferentes especies en la muestra y se comporta siguiendo la ley de distribución de Boltzmann^{12,17}

Hay dos mecanismos que rigen la formación y evolución del plasma, estos mecanismos son: ionización de impacto electrónico (EII) e Ionización multifotónica (MPI)^{12,17,18}

Ionización de impacto electrónico. Este mecanismo puede describirse con las siguientes reacciones:



dónde A y A⁺ representan la especie neutra e iónica respectivamente y nhν la energía de n el número de fotones. La superficie de la muestra absorbe la energía del pulso láser, cuando esta energía absorbida es mayor que la energía de ionización del átomo se producen electrones libres, es el proceso conocido como ablación térmica.

La energía absorbida produce un incremento de la energía cinética del electrón permitiendo alcanzar la energía necesaria para poder ionizar a un átomo o molécula que liberaría otro electrón. El aumento de colisiones y electrones libres provocan la cascada de ionización y se genera el plasma.

Ionización multifotónica. Este mecanismo es la absorción simultanea de un número de fotones, n, necesarios para igualar el potencial de ionización de una especie atómica o molecular, generándose a su vez electrones libres.

Formación y evolución del plasma^{11,12,17}. En la Figura 1 se muestran las etapas de formación del plasma que aparecen a continuación:

- I. El haz del láser es focalizado en la muestra gracias a una lente. - La Energía del pulso laser es absorbida por la superficie de la muestra provocando la fundición y evaporación de esta.
- II. Inicio de la formación del plasma.
- III. Enfriamiento. Una vez que se suprime el aporte energético del láser, el plasma disminuye su temperatura favoreciendo la condensación. Lo que provoca que la pluma del plasma frene su expansión
- IV. Extinción del plasma. - La pluma se contrae y colapsa. Finalmente, se forma un cráter en la muestra.

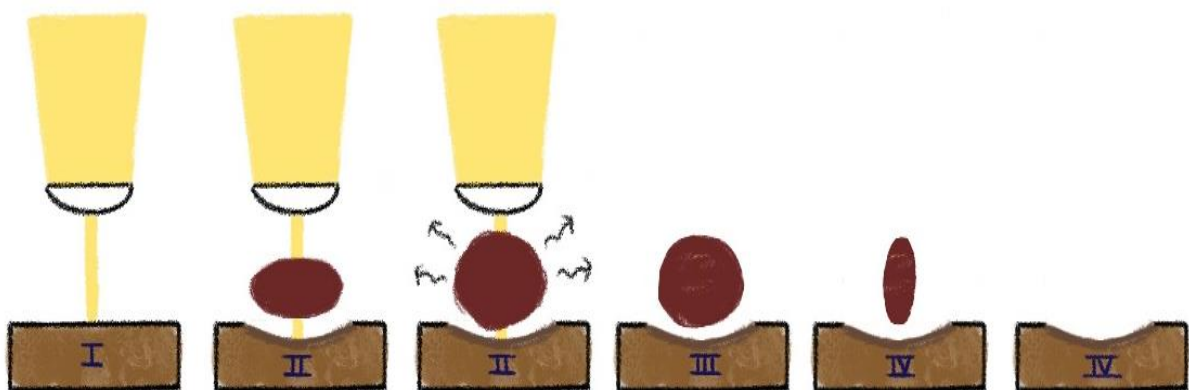


Fig 1. Formación y evolución del plasma

1.1.2 Características de la técnica ^{17, 19, 20}

Se trata de una técnica sencilla, compacta, no destructiva y rápida, que permite el análisis multielemental tanto en análisis cualitativos como cuantitativos. La muestra puede encontrarse en cualquier estado de agregación, siendo en estado sólido donde presenta un mayor interés.

Consiste en una técnica que no requiere prácticamente de preparación de muestra, y además no precisa de reactivos químicos, lo que disminuye la posibilidad de contaminación y pérdidas. Se obtienen espectros a tiempo real y se trata de una técnica que permite el análisis remoto u “on-line”, sin necesidad de estar en el lugar dónde se encuentra el objeto de análisis. Es fácilmente automatizable y se puede complementar con otras técnicas. No obstante, también tiene limitaciones sobre todo en cuanto al poder analítico de la técnica respecto a otras (peores límites de detección, cuantificación, selectividad, sensibilidad, reproducibilidad). En estos últimos años con sistemas láser de doble pulso se ha conseguido mejorar la sensibilidad y el límite de detección. Además, tiene problemas de efectos matriz y baja correlación entre diferentes laboratorios, lo que complica el desarrollo de procedimientos estándar.

1.1.3 Instrumentación ^{17,19,21,22}

La técnica LIBS es una técnica espectroscópica de emisión atómica con la diferencia de que emplea como fuente de emisión pulsos láser muy energéticos. Por lo tanto, la instrumentación empleada será muy similar a otras técnicas espectroscópicas de emisión.

Fuente de ablación y excitación: láser. Es el responsable de todos los procesos de ablación de la muestra y formación del plasma. El uso del láser ha supuesto un gran avance en el mundo de la espectroscopia gracias a que la radiación láser está dotada por alta intensidad, direccionalidad, monocromaticidad y consistencia. Un láser contiene al menos tres componentes fundamentales: un medio activo, un dispositivo de bombeo de energía y un resonador óptico. El medio activo es el material que emite luz, para que emita luz hay que excitarlo mediante el dispositivo de bombeo de energía. El medio activo se coloca entre dos espejos que forman el resonador óptico que ayuda a amplificar la luz emitida por el medio activo²³.

El medio activo puede ser un sólido, un líquido o un gas. Los medios activos más usados son los de estado sólido (por ejemplo: Nd-YAG, Ti:Zafiro), aunque también existen láseres con el medio activo gaseoso como los de CO₂, de diodo o de excímeros.

Hay tres duraciones características de los pulsos láser: nano, pico y femto segundos, Por ejemplo el láser Nd:YAG es un sistema laser de nanosegundos. La gran diferencia de estos sistemas laser está en relación con el proceso de ablación, ya que la duración del pulso influye en la interacción del rayo láser con el objeto analizado.

Componentes ópticos. Las funciones de los componentes ópticos son enfocar el láser en la superficie de la muestra, recolectar y conducir la radiación generada del plasma al sistema de detección. Entre los componentes ópticos tenemos lentes, espejos y fibra óptica:

Lentes y espejos. Existe una amplia variedad de tipos de lentes, pero pueden dividirse en dos grupos: lentes convergentes y lentes divergentes. El material de la lente depende de la longitud de onda del láser: lentes de vidrio de borosilicato (región visible-IR cercano), lentes de cuarzo (región

por debajo de 340nm), lentes de seleniuro de zinc, de germanio o de cloruro de sodio (región IR cercano)

Fibra óptica. Los cables de fibra óptica se emplean para facilitar la recogida de la radiación del plasma cuando el sistema de detección no está cerca de la muestra. El uso de fibra óptica permite el análisis de objetos a altas temperaturas. Para usar fibra óptica se necesita una lente que enfoque la luz al cable de recolección o colocada directamente y apuntando a la superficie de la muestra.

Sistema de detección. Se utiliza para recoger, resolver y medir la emisión atómica del plasma formado en la muestra. Como los espectros obtenidos por esta técnica son de alta complejidad ya que se obtienen una infinidad de múltiples líneas de emisión muy cercanas, es importante que el sistema de detección este formado por un espectrómetro acoplado a un detector adecuado que nos proporcione una medida rápida.

Espectrómetro. Su función es dispersar la radiación emitida por el plasma para obtener un espectro en términos de intensidad en función de la longitud de onda. Debe poder cubrir las longitudes de onda más amplias y al mismo tiempo tener una alta resolución espectral para evitar interferencias. Los más comunes son: Czerny-Turner y Echelle.

Detector. Su función consiste en convertir la señal óptica generada por el espectrómetro en señal eléctrica. Debe tener una alta eficiencia de detección con la máxima sensibilidad para todo el espectro obtenido. Los más comunes son: Tubos fotomultiplicadores, matriz de fotodiodos, PDA intensificado, dispositivo de carga acoplada (CCD) y CCD intensificado (iCCD).

1.1.4 Análisis espectroscópico

Como se ha mencionado anteriormente, la técnica LIBS está basada en el análisis espectroscópico de la luz que irradia un plasma generado por la focalización de un pulso laser energético en una muestra. La determinación de la composición química parte del hecho de que a cada elemento le corresponde unas señales espectroscopias únicas en el rango de estudio de LIBS (200-1.000nm).

Análisis cualitativo^{25,17,20}. El análisis cualitativo consiste en la identificación de los constituyentes de la muestra. Se puede realizar la identificación de las líneas de varias maneras, una de ella es empleando espectros patrones para comparar con el espectro de estudio y la segunda es mediante la base de datos que ofrece el National Institute of Standards and Technology (NIST), la cual da información sobre las longitudes de onda dónde aparecen las líneas espectrales más características de los elementos (tanto especies neutras como ionizadas), la intensidad relativa de ellas, la probabilidad de transición etc. La ventaja principal de la técnica en este tipo de análisis es la capacidad de realizar estudios multielementales. No obstante, la gran desventaja que presenta son las interferencias espectrales. Esto es tanto solapamientos, efecto matriz, como el fenómeno de auto-absorción.

Solapamientos. Algunas líneas espectrales se esconden bajo otras líneas más intensas y a priori no se pueden identificar en el espectro. Para solucionar este problema, la web NIST ha añadido un interfaz dónde se puede generar un espectro LIBS con las líneas más características de los elementos

escogidos, de este modo se observa como son las bandas idealmente y comprobar si existe solapamiento y como es.

Efecto Matriz. El efecto matriz corresponde al diferente comportamiento espectral de una misma concentración de una especie en dos matrices distintas. Este problema dificulta la utilización de patrones estándar.

Fenómeno Auto-absorción. Este fenómeno ocurre en el interior del plasma debido a la alta densidad de átomos excitados y consiste en la reabsorción de la radiación emitida por estos átomos por otros átomos del mismo elemento. Ocurre con más frecuencia en aquellos átomos de elementos cuyos estados electrónicos involucrados son muy bajos.

Análisis cuantitativo. El análisis cuantitativo es la determinación de la concentración de las especies en la muestra. Muchas de las investigaciones recientes sobre LIBS se basan en mejorar los resultados analíticos obtenidos. Hay muchos factores que afectan al rendimiento analítico de la técnica, los principales son la interacción láser-materia y los parámetros del plasma, es difícil conseguir en dos experimentos un plasma exactamente igual²⁴.

La manera tradicional de abordar la determinación de las concentraciones en una muestra es comparando la señal obtenida por LIBS con una curva de calibrado del elemento en cuestión mediante el uso de patrones o muestras de referencia cuya concentración es conocida con una matriz similar a la muestra problema. Pero, la señal obtenida por LIBS como se ha mencionado antes depende directamente de la matriz en la que se encuentra, debido al efecto matriz, haciendo necesarias muchas curvas de calibración.

Para solucionar este problema y disminuir el efecto matriz existen diferentes alternativas, la primera sería hacer uso de curvas de calibrado, que resultaría una buena solución cuando se trata de una muestra simple, pero cuando es una muestra compleja tampoco funciona, por lo que recientemente ha ganado importancia la segunda alternativa, un nuevo método de calibración, conocido como "calibración libre", CL, se trata de un método que no necesita patrones de calibrado ni muestras de referencia y además tampoco se necesita conocer previamente la concentración de un elemento.²⁵

Calibración libre.^{25,17} Este procedimiento se basa en el estudio de los parámetros físicos del plasma para realizar la cuantificación multielemental. Para ello, previamente hay que asumir 3 condiciones:

El plasma es representativo de la composición de la muestra. Esta condición es la base del método LIBS-CL, quiere decir que la ionización de la muestra es estequiométrica, es decir, la vaporización de todos los elementos tiene lugar manteniendo las proporciones de la muestra dentro del plasma. Se consigue cuando se alcanzan valores de densidad de energía del orden de 10^{10} W/cm² en el disparo

Las líneas espectrales son ópticamente finas y no están afectadas por la auto-absorción.

De Giacomo⁴⁵ presentó una serie de reglas para la correcta selección de líneas espectrales:

- Descartar señales que involucren estado fundamental
- Evitar transiciones de elemento mayoritarios cuyos niveles de energía sean inferiores a 6000 cm⁻¹
- No incluir transiciones con coeficientes de emisión espontánea menores de 2·10⁻⁶ s⁻¹
- Descartar señales con intensidades relativas muy elevadas

El plasma se encuentra en LTE durante el tiempo de medida. El criterio McWhirter es necesario para considerar que el plasma se encuentra en LTE. McWhirter dice que existe un valor crítico por el cual los procesos de colisión son 10 veces superiores a los radiativos y debe cumplirse:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3 \text{cm}^{-3} \quad \text{Ecuación 1}$$

Además, se debe satisfacer la distribución de Boltzmann y la temperatura de excitación e ionización debe coincidir. En estas condiciones podemos definir la intensidad de la línea de emisión,

$$I_{ij} = A_{ij} g_i \frac{F C^S}{U^S(T)} e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde, A_{ij} y g_i son la probabilidad de transición y el peso estadístico del nivel superior respectivamente, F es un parámetro experimental que depende de la eficiencia óptica del sistema y de las condiciones de la medida, así como de la densidad total y el volumen del plasma, $U^S(T)$ es la función de partición de la especie emisora S a la temperatura T , C^S es la concentración de la especie emisora en el plasma, E_j es la energía de excitación y k es la constante de Boltzmann.

Los parámetros espectroscópicos de A_{ij} , g_i , E_j pueden ser tomados de la base de datos de NIST, y F , C^S y T se pueden determinar experimentalmente.

Para el cálculo de la temperatura se combinó las ecuaciones de Saha -Eggert y la de Boltzmann llegando a la siguiente relación²⁶

$$\ln \left(\frac{I_{ij}}{A_{ij} g_i} \right) = -\frac{E_i + \alpha E_{ion}}{kT} + \alpha \ln \left(\frac{2 (2\pi m_e T)^{\frac{3}{2}}}{n_e h^3} \right) + \ln \left(\frac{FN}{U^S(T)} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

Dónde α es igual a 0 para neutros y 1 para iones, m_e es la masa del electrón, h es la constante de Planck, E_{ion} es la energía de ionización del elemento, n_e es la densidad electrónica

Para el cálculo de la densidad electrónica se pueden emplear tres métodos diferentes: Ensanchamiento de líneas por efecto Stark, Desplazamiento por el efecto Stark, Mediante la ecuación Saha-Boltzmann¹⁷

En este trabajo se ha trabajado con el primer método. El ensanchamiento es consecuencia de los choques que se producen en el seno del plasma, produciendo así un ensanchamiento de la línea de emisión y un desplazamiento de la misma. Para el cálculo hay que elegir una línea del espectro que no esté interferida, que tenga una buena relación señal/ruido y que no esté auto-absorbida, la línea que se escogió para el estudio fue la línea de emisión del Hidrógeno a 656.3 nm.

Para el átomo de H, la densidad electrónica se calcula mediante la siguiente expresión:

$$N_e = \frac{\Delta\lambda_{FWHA}}{2W} \times 10^{16}(\text{cm}^{-3}) \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde, $\Delta\lambda_{FWHA}$ es la anchura mínima a mitad del pico y W es un parámetro de impacto electrónico, el cual depende suavemente de la temperatura y esta tabulado por Griem¹⁸(2005)

1.1.5 Aplicaciones

LIBS se considera una técnica espectroscópica reciente, no obstante, en los últimos años el número de publicaciones y de estudios de aplicaciones de la técnica han aumentado considerablemente, entre los campos de trabajo destacan:

Alimentación. En las últimas décadas LIBS ha ganado una notoria popularidad en este tipo de análisis gracias a su capacidad de caracterizar micronutrientes, constituyentes esenciales y tóxicos presentes en los alimentos. Ninguna otra técnica proporciona unos datos analíticos tan completos en un periodo corto de tiempo y sin un tratamiento sustancial de la muestra²⁸

Industria. La ventaja del LIBS en este campo es la rapidez de la técnica. Dentro de la industria se ha desarrollado sobre todo en la industria de la metalurgia, ya que además el primer experimento analítico mediante LIBS (1962) desarrollo el análisis de una muestra metálica²⁹. Además, en relación con el medio ambiente, en plantas que desechan residuos al exterior, debido a las nuevas normativas de emisiones hay una creciente necesidad de implantar técnicas analíticas capaces de realizar un monitoreo completo y rápido de las emisiones⁴⁰.

Espacio. En este campo de investigación, la técnica LIBS quizá es una de las más robustas, posiblemente la mejor. En los últimos años se han retomado con fuerza las misiones espaciales donde se necesitan técnicas que permitan realizar de una manera significativa el mayor número de determinaciones por misión y que dicha técnica tenga resultados analíticos aceptables. Al tratarse de una técnica rápida permite la realización de muchas determinaciones, además de la posibilidad de la técnica del análisis remoto facilita las misiones espaciales. Cabe destacar la capacidad del diseño industrial de estar en ambientes atmosféricos severos, que además se ha descubierto que las condiciones ambientales en planetas como Marte y Venus son las idóneas para el análisis mediante técnica LIBS.^{20,30,31}

Suelos. La dificultad del análisis de los suelos radica en la complejidad de estos, contienen muchos componentes como minerales, materia orgánica, organismos vivos, fósiles, aire, agua... LIBS además de todas las ventajas y la capacidad de monitoreo en línea facilita su análisis y es una solución rápida, sencilla y de bajo costo.³²

Geología. En los últimos años se ha desarrollado "Geochemical fingerprinting", está basado en la idea de que la composición química del mineral refleja los procesos geológicos asociados con su formación. LIBS con su posibilidad de analizar en tiempo real resulta atractiva para este tipo de estudios, además de la rapidez y la no necesidad de preparar la muestra. Dentro de este campo incluye los estudios *Arqueológicos*, que se trata normalmente de muestras muy delicadas donde LIBS ofrece una solución no destructiva para su análisis.^{33,34}

Forense. LIBS ofrece una técnica versátil y de bajo coste que realiza con éxito los análisis forenses, entre los que se incluye: drogas, explosivos, huellas, tinta y papel, cristal, residuos de

disparos, pelos etc.^{35,36} Además al tratarse de una técnica no destructiva permite el análisis de pinturas.⁴²

Biomedicina. Aplicaciones que tienen como objetivo cuantificar o monitorear concentraciones elementales en muestras médicas o biomédicas, además de cirugías guiadas por láser. La rapidez de la técnica ofrece resultados o diagnósticos en un periodo pequeño de tiempo.^{19,37,38}

Medio ambiente. Este campo está en auge en los últimos años, debido al aumento de contaminación y al cambio climático. La técnica LIBS permite el análisis de suelos, de filtros de aire, de materia particulada en el ambiente, de micro plásticos en las aguas etc. De nuevo, sus numerosas ventajas y su capacidad analítica suficiente la hacen idónea para estos estudios.³⁹

En el Anexo 2 se han recogido estudios realizados por el grupo Química y Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

1.2 Objetivos

- Búsqueda bibliográfica centrada en la técnica LIBS y en la metodología de calibración libre para utilizarla en el análisis cuantitativo.
- Aprendizaje sobre el manejo de los equipos y la optimización de parámetros instrumentales:
 - Láser Nd-YAG.
 - Espectrómetro Echelle y detector ICCD.
 - Manejo de las técnicas de seguridad láser.
 - Conocer la obtención de muestras medioambientales.
 - Manejo del software necesario de "calibración libre".
- Utilizar bases de datos como el NIST y los programas MATLAB, EXCEL, ORIGIN PRO-9.0, LIBS++
- Aplicación de la metodología de "calibración libre" en la técnica LIBS para el análisis de material particulado en filtros de aire obtenido en Isla Livingston en la XXXIII campaña antártica.
- Conocer el funcionamiento del FESEM del Servicio de microscopía electrónica de UNIZAR.

2. Experimental

2.1 Muestra estudiada

Las muestras fueron recogidas en el Monte Reina Sofía, un pico de la Isla Livingston (62°39'46" S, 60°23'20" W), durante la XXXIII campaña a la Antártida¹³. La isla Livingston es la segunda más grande de las Islas Shetland del Sur en la Antártida, entre Snow o Nevada Island al oeste y Greenwich Island al este. A unos 20 km al sur de Livingston se encuentra la Isla Decepción. En la Figura 2 se muestra un mapa de la Antártida con las islas que la conforman. Livingston tiene 73 km de largo por 34 km de ancho, cuyo relieve es muy irregular con costas altas e inaccesibles.

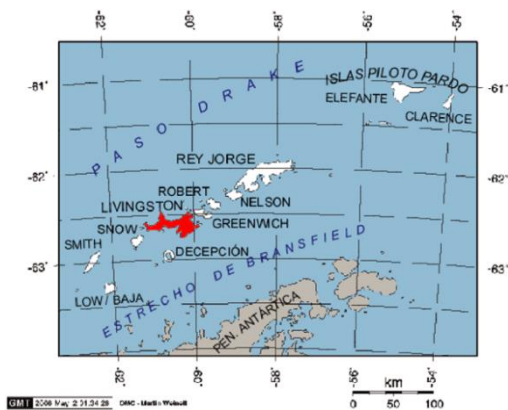


Fig 2. Mapa Antártida



Fig 3. Captador DHA 80.

Las muestras de material particulado fueron recogidas mediante un captador DHA 80, tal como se muestra en la Figura 3. Los aerosoles atmosféricos se depositaron sobre filtros de cuarzo (Tissuquartz-2500 QAT-UP) de 150 mm de diámetro.

2.2 Instrumentación

En la Figura 4 se presenta el equipo instrumental utilizado en el presente TFG.

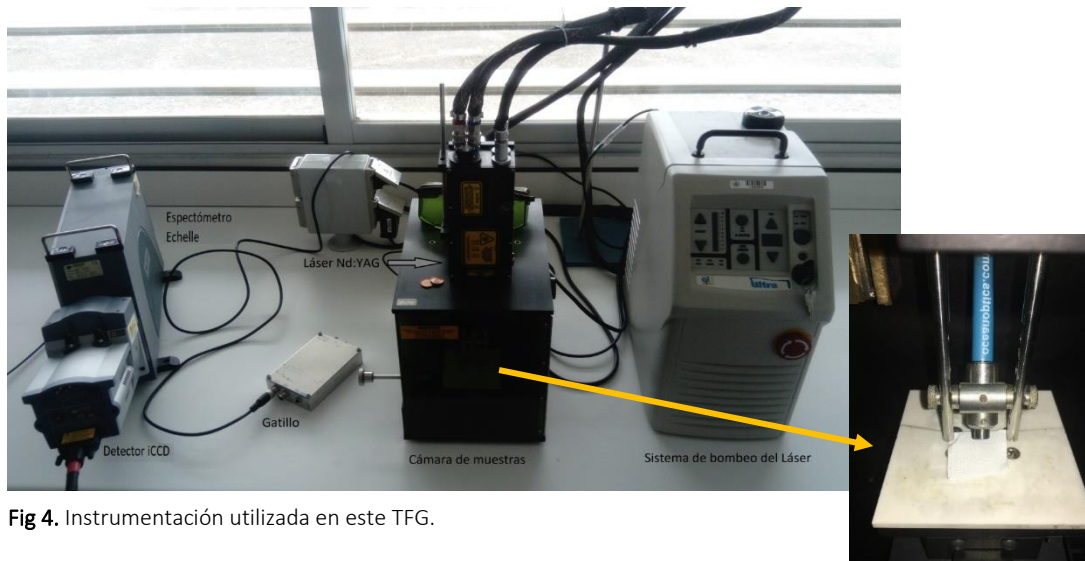


Fig 4. Instrumentación utilizada en este TFG.

Sistema de bombeo. Encargado de suministrar energía al medio activo del láser e iniciar el proceso de inversión de población, es decir, más electrones en el estado excitado que en el fundamental²³ En este caso es una lámpara de xenón.

Láser. Se trata de un láser de Nd:YAG Q-Switched (Brilliant Quantel Ultra CFR) que emite a una longitud de onda de 1064 nm durante un tiempo de pulso de 8 ns cuya potencia máxima es de 50 mJ por pulso. Es el láser más empleado en análisis LIBS porque brinda una fuente de pulsos laser de alta densidad y potencia enfocada, confiable, compacto y fácil de operar²³. En este tipo de láseres el medio activo consta de un cristal amorfo de ytrio y aluminio (YAG) dopado de neodimio (Nd). El láser

esta encima de lo que se conoce como cámara de muestra permite conseguir una atmosfera idónea y controlada para la realización del estudio¹⁸, además de aumentar la seguridad.

Espectrómetro Echelle. Andor Echelle ME5000, 195 mm de longitud focal, F/7, I/AI 5000) que emplea una rejilla de difracción para producir la dispersión en un rango de longitud de onda pequeño. Es un sistema compacto que cubre un amplio rango de longitudes de onda (de 200-1000 nm) y tiene alta resolución espectral. Es la más utilizada desde la década de los 90. Se calibra con una lampara de Ar-Hg (Ocean Optics, HG-1, líneas de Hg-Ar comprendidas entre 253-922 nm)

Detector iCCD. Es una cámara CCD intensificada (Andor iStar DH734; 1024*1024 píxeles; 13.6 x 13.6 μm^2 por píxel; 18mm de diámetro de intensificador) acoplada a la Echelle. Presenta una alta velocidad de imágenes con amplificación, haciéndola sensible incluso a bajos niveles de luz y con fuentes de impulsos, ya que este dispositivo elimina casi cualquier fondo continuo no deseado, por ejemplo, proveniente de la luz de la habitación.

Software. Andor MCD Software env.4.1.0.0 / Origin Pro-9.0 de Origin Labs / Matlab / Microsoft Excel 2016 / La Base de datos del NIST / LIBS++ de Arwan Technology.

2.3 Procedimiento

2.3.1 Tratamiento de la muestra

Se realizó el estudio de 4 muestras diferentes y 2 blancos. De cada muestra se recogieron 10 espectros y cada espectro era el resultado de 10 disparos, obteniendo así un total de 100 disparos por muestra.

Se corta un trozo de filtro de cuarzo y se coloca en la placa porta muestras de la cámara de muestra, en la Figura 4 se observa un trozo del filtro de aire colocado en la cámara de muestras para comenzar su estudio.

2.3.2 Optimización de los parámetros instrumentales

Una vez que la temperatura del detector es la óptima hay que calibrarlo, para ello empleamos una lámpara de Hg: Ar. Posteriormente se alinea la fibra óptica con el haz del láser. Para ello se emplea un puntero rojo, se conecta el extremo de la fibra que está conectado al espectrómetro Echelle al puntero láser, de este modo se verá sobre la muestra un punto rojo que ha de coincidir con el haz del láser.

Los parámetros que se sometieron a optimización fueron el tiempo de delay, la ganancia y la energía del haz laser.

Energía. Este parámetro es fundamental en cuanto a cantidad de materia que se ablaciona de la muestra. A mayor energía, mayor muestra es ablacionada y se genera un plasma más energético. Esto significa la obtención de un espectro más energético, pero hay que tener cuidado con la señal de fondo, ya que también aumentará.

Ganancia. Este parámetro está referido a la relación entre la amplitud de la señal de salida respecto a la señal de entrada. Esto es que de nuevo a mayor ganancia obtenemos un espectro más intenso, con unas señales más grandes.

Tiempo de delay. Este parámetro también se conoce como tiempo de retraso en la lectura, y se define como el tiempo que transcurre desde el disparo del láser hasta que la señal llega al detector.

Se realiza un primer espectro para ver de manera general que hay en la muestra. Una vez adquirido se planifican los estudios que se van a realizar para optimizar la energía, la ganancia y, por último y el tiempo de retraso (delay). Los experimentos realizados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.- Experimentos para optimizar los parámetros

Experimento	Energía	Ganancia	Tiempo de Delay	Tiempo de Integración
I	10	230	750 ns	1000 ns
II	9	230	750 ns	1000 ns
III	8	230	750 ns	1000 ns
IV	7	230	750 ns	1000 ns
V	6	230	750 ns	1000 ns
VI	8	220	750 ns	1000 ns
VII	8	225	750 ns	1000 ns
VIII	8	230	750 ns	1000 ns
IX	8	235	750 ns	1000 ns
X	8	240	750 ns	1000 ns
XI	8	245	750 ns	1000 ns
XII	8	250	750 ns	1000 ns
XIII	8	225	500 ns	1000 ns
XIV	8	225	550 ns	1000 ns
XV	8	225	600 ns	1000 ns
XVI	8	225	650 ns	1000 ns
XVII	8	225	700 ns	1000 ns
XVIII	8	225	750 ns	1000 ns
XIX	8	225	800 ns	1000 ns
XX	8	225	850 ns	1000 ns
XXI	8	225	900 ns	1000 ns
XXII	8	225	950 ns	1000 ns
XXIII	8	225	1000 ns	1000 ns

El parámetro coloreado es el que se está estudiando en el experimento. Los resultados obtenidos fueron estudiados gráficamente con el programa Origin Pro-9.0 y numéricamente con el programa Matlab¹⁴.

2.3.3 Caracterización de filtros de aire mediante CF-LIBS

Para esta parte del estudio se utilizó el software LIBS ++, cuya metodología de trabajo se expone en el Anexo 3. A continuación, se explican los pasos seguidos de manera detallada.

Corrección de la longitud de onda de las señales: Al obtener el espectro se producen unas fluctuaciones que provocan que los valores de longitud de onda de las señales no coincidan exactamente con los datos recogidos por NIST. Para corregirlo, hay que escoger una señal que no esté interferida y se identifique muy bien, comparar la longitud de onda obtenida con la teórica y en caso de que no coincidan, desplazar el espectro para que coincidan ambos valores. Durante todo el trabajo se ha empleado la señal del silicio a 288.158 nm para corregir el desplazamiento.

Identificación de líneas: El objetivo es identificar el mayor número de líneas posibles de la mayor cantidad de especies posibles. Para ello se pincha sobre la línea del espectro que se quiere identificar y el programa nos ofrece una lista con las opciones de elementos y transiciones que puede ser. Una vez identificada una señal, automáticamente aparece en el template, una lista de todas las señales identificadas del espectro. En la Figura 5 se muestra la identificación del doblete de Na a 589 nm.

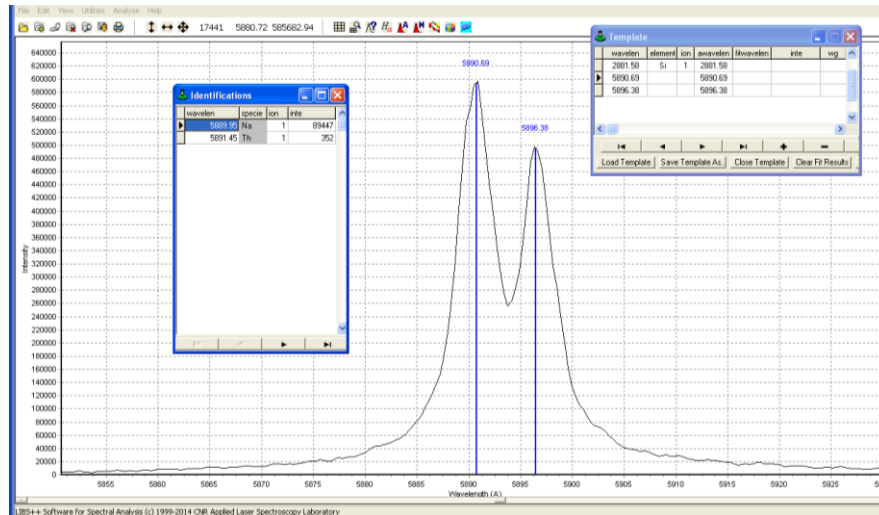


Fig 5. Identificación doblete de Na a 589 nm.

Integración de líneas: Es el cálculo de la intensidad del pico. En la figura 6 se muestra un ejemplo de la integración de la señal a 422 nm de Ca. El programa integra las líneas espectrales identificadas y encuadradas en la zona del espectro que este en pantalla. El programa no solo calcula la intensidad, también calcula las anchuras de Gauss y Lorentz, la probabilidad de transición, los pesos estadísticos entre otros.

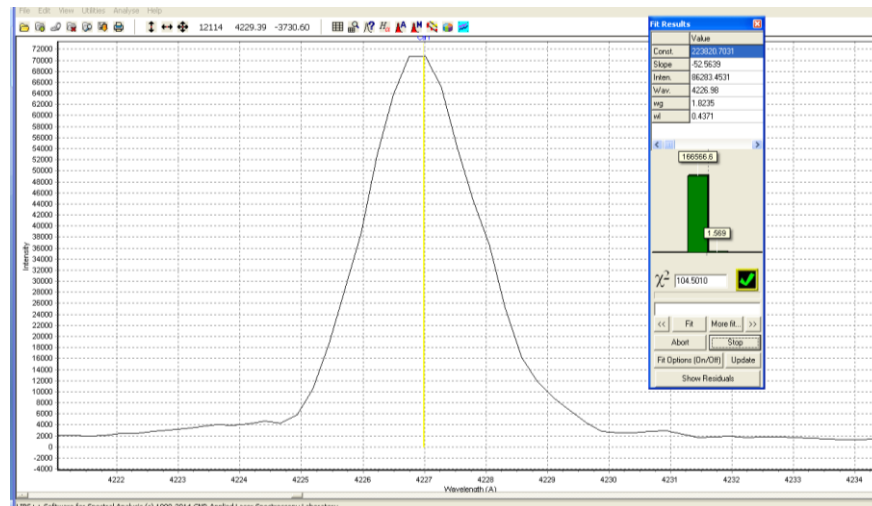


Fig 6. Integración pico del Ca a 422 nm.

No todos los picos son iguales y se pueden dar diferentes casos, entre ellos los más generales son:

Pico solitario: En este caso el procedimiento a seguir es hacer zoom hasta encuadrar el pico bien en la pantalla. El programa no tiene problemas para realizar la integración de estos picos. Es el caso mostrado en la Figura 6.

Varios picos separados: El procedimiento es igual que en el caso del pico solitario, con la diferencia que es posible encuadrar los picos juntos en la pantalla, por lo general el programa tampoco tiene problemas para la integración de estos picos.

Varios picos interferidos: El procedimiento para obtener separados gráficamente picos que se encuentran juntos se conoce como Deconvolución. Para ello hay que identificar donde se encontrarían los picos de las señales espectroscópicas, encuadrar bien e integrar. En el caso concreto que solo interesa una señal, una vez obtenida la integración de todos los picos, eliminamos del template las señales que no interesan. En la figura 7 se expone un ejemplo de deconvolución de tres señales donde la que interesa es la del Ca.

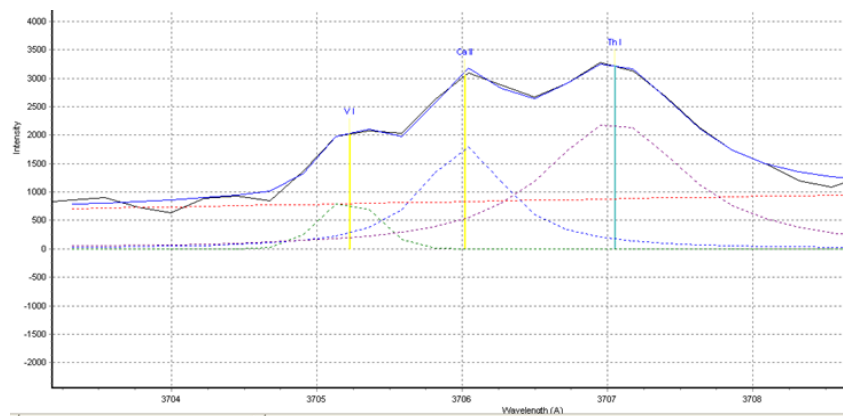


Fig 7. Ejemplo de deconvolución.

Cálculo de la densidad electrónica: Para el cálculo de la densidad electrónica el programa emplea la señal del Hidrógeno que se encuentra a 656.28 nm y se calcula automáticamente (ecuación 4) una vez que integra el pico y calcula las anchuras de Gauss y Lorentz. En la figura 8 se observa el cálculo de la densidad electrónica de una muestra.

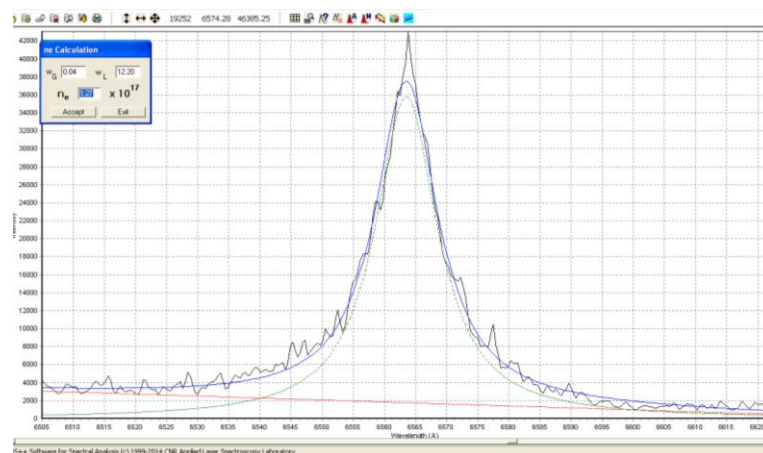


Fig 8. Cálculo densidad electrónica

Cálculo de la temperatura del plasma por Saha-Boltzmann: El programa realiza una recta de regresión para cada elemento identificado en la muestra, donde el eje de abscisas es $E_i + E_k$ y el eje de ordenadas es $\ln(I/gk/Aki)$. A partir de las pendientes de las rectas se obtiene la temperatura, para el cálculo solo se emplean aquellas que tengan la pendiente lo más cercana a 1 posible y aquellas

que tengan una pendiente parecida, ya que no es posible obtener diferentes temperaturas de plasma para elementos que se encuentran en un mismo plasma. En la figura 9 se plasma un ejemplo de la representación Saha-Boltzmann.

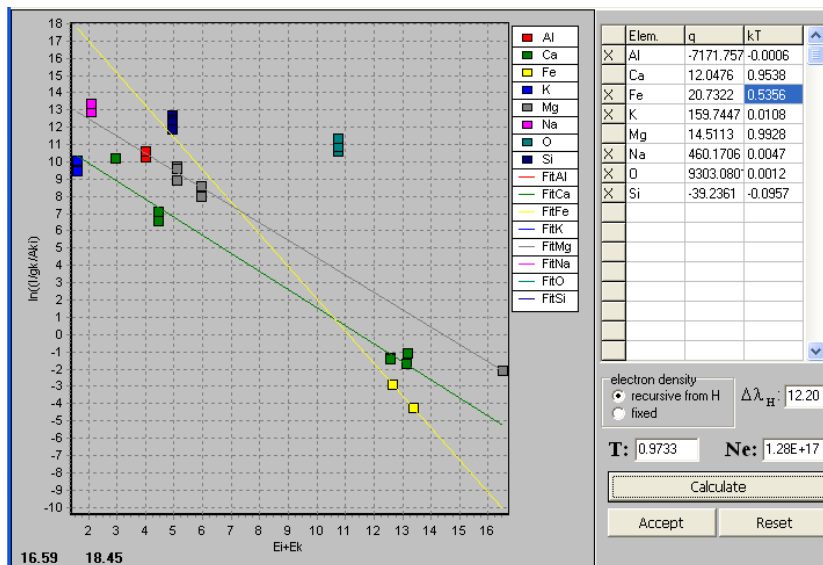


Fig 9. Representación Saha-Boltzmann en una muestra de filtro de aire

Cálculo de la composición de la muestra: A partir de los datos obtenidos de temperatura y densidad electrónica, empleando las expresiones explicadas en el apartado 1.1.4 se obtiene la composición relativa de cada elemento en porcentaje en masa. Es importante la palabra relativa porque el resultado obtenido asume que los elementos seleccionados son el 100% de la muestra, es decir, por ejemplo, si una muestra a analizar tiene Pb, pero no marcamos el Pb en nuestro espectro, el resultado en porcentaje obtenido no tiene en cuenta el Pb la muestra. En la Figura 10 se muestra como obtiene el programa la composición.

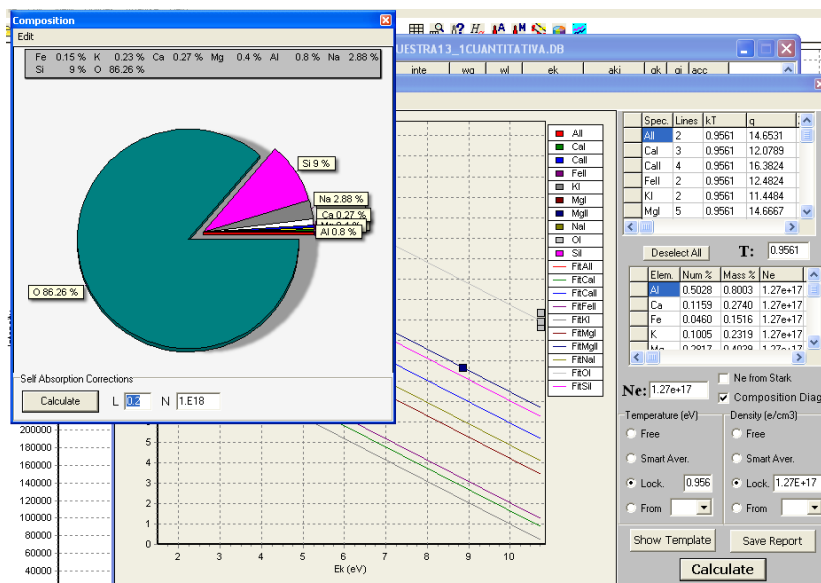


Fig 10. Composición de la muestra.

3. Resultados y discusión

Dado que las muestras son muestras de filtros antárticos donde la presencia metálica es muy baja, y en el presente TFG se emplea una técnica menos sensible, se van a mostrar los resultados de la muestra 4, porque a priori presentaba una mayor coloración fruto del material particulado. No obstante, en el anexo 3 se muestran los resultados obtenidos del resto de filtros analizados.

3.1 Optimización de parámetros instrumentales

3.1.1 Energía

Los resultados obtenidos en la optimización de la energía se muestran en la Tabla 2 y en la figura 11, obtenidos como se indica en el apartado 2.3.2. La Figura 11 muestra una ampliación del espectro donde muestra las señales del Si que aparecen a 252 nm, en ella se observa que los valores de energía óptimos serían aquellos donde se obtienen intensidades mayores, es decir los valores de energía 8 y 10. En cambio, para concluir un resultado es conveniente analizar los valores de señal-ruido de los picos. En la Tabla 2 están recogidos los resultados numéricos obtenidos. Por lo tanto, se concluye que la energía óptima para el estudio es la 8, ya que se obtienen intensidades parecidas pero una mejor señal-ruido.

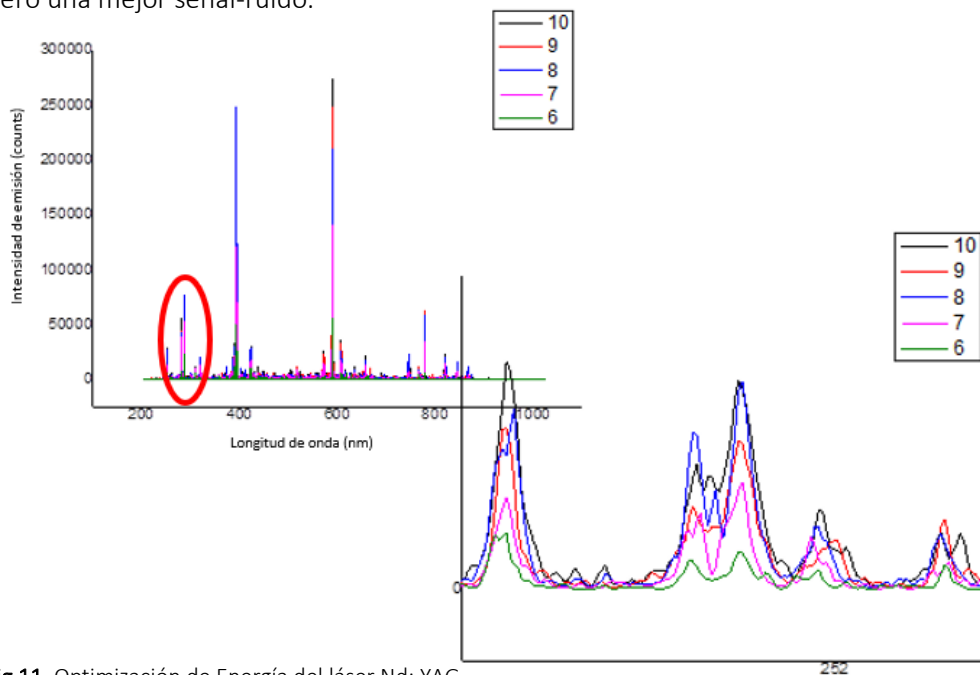


Fig 11. Optimización de Energía del láser Nd: YAG

Tabla 2.- Resultados de la optimización de la energía mediante Matlab: Señal de Ca a 422nm.

Energía	Intensidad normalizada	S/R
6	5425,1	10,8
7	8893,1	10,6
8	14939,8	12,0
9	13689,0	7,9
10	15655,0	7,1

En el Anexo 8 se muestran las gráficas S/R obtenidas para cada valor de la energía.

3.1.2 Ganancia

Los resultados obtenidos en la optimización de la ganancia se muestran en la Tabla 3 y en la Figura 12, obtenidos como se indica en el apartado 2.3.2. La figura 12 muestra una ampliación del espectro donde muestra las señales del Si que aparecen a 252 nm, en ella se observa que los valores de ganancia óptimos serían aquellos donde se obtienen intensidades mayores y un ruido bajo, por lo tanto, se aprecia que a 240 o 250 el ruido es mucho mayor. En cambio, para poder concluir un resultado es conveniente analizar los valores numéricos de las señales. En la Tabla 3 están recogidos los resultados numéricos obtenidos, en ella se observa que a 240 o 250 los resultados S/N son mejores, pero estos valores se han desestimado al ver gráficamente los picos de Si. Los siguientes resultados numéricos tanto en intensidad normalizada como S/N son similares para 220/225/230. Esto indica que trabajando a cualquiera de esas 3 ganancias los espectros obtenidos serán idóneos. Finalmente, se consideró la ganancia a 225 por obtener una mayor intensidad normalizada y una S/N intermedia.

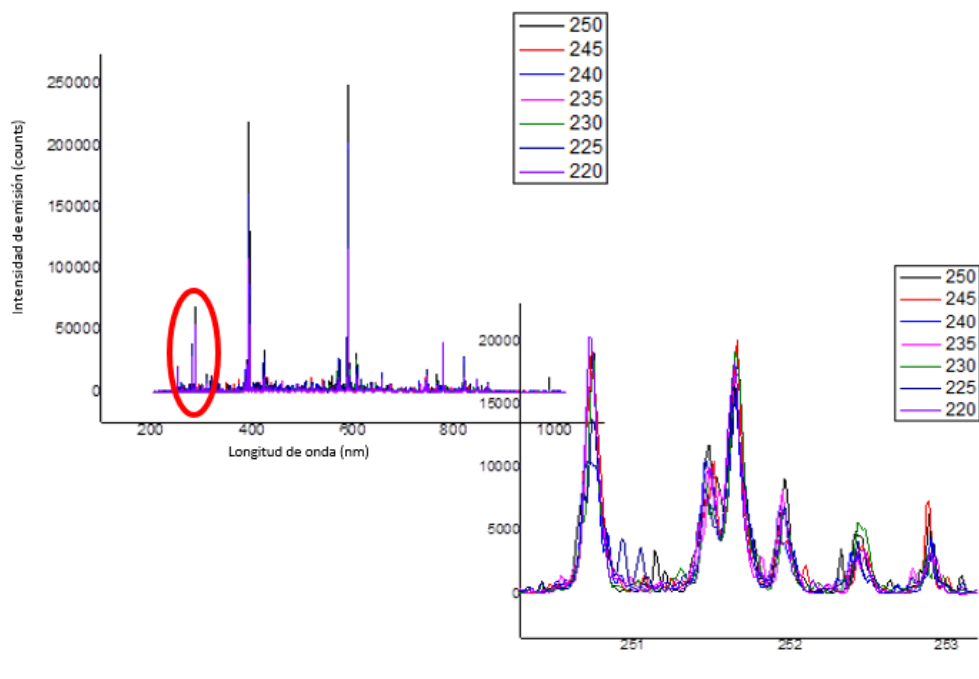


Fig 12: Optimización de Ganancia del láser de Nd:YAG

Tabla 3.- Resultados de la optimización de la ganancia mediante Matlab: Señal de Ca a 422nm.

Ganancia	Intensidad normalizada	SNR
220	6773,2	6,1
225	13745,1	5,6
230	9933,8	5,5
235	5333,8	5,0
240	14278,0	8,0
245	9403,3	4,5
250	17605,4	7,4

En el Anexo 8 se muestran las gráficas S/R obtenidas para cada valor de la ganancia.

3.1.3 Tiempo de retraso (o delay)

La importancia de la optimización de este parámetro recae en la influencia temporal que tienen las características del plasma. Como se ha explicado previamente, el plasma tiene diferentes fases (o tiempos) y no en todas ellas la medida de su radiación es posible, de hecho, al principio la radiación que irradia no tiene información analítica y al final el plasma ya se está extinguiendo y también carece de información valiosa. Por lo tanto, es importante determinar el tiempo exacto donde se realiza la medida y que no se realice en ninguna de esas dos fases.

De los experimentos para el tiempo de retraso (o delay) se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 13 y la Tabla 3. Como el estudio del tiempo de delay contiene tantos experimentos, gráficamente es costoso valorar gráficamente, para ello se realizó una primera aproximación, los tiempos de 500 ns, 600 ns, 650 ns, 750 ns parecían los óptimos en los picos de Si a 252 nm. Por lo tanto, se estudió esos tiempos de retraso para las señales espectroscópicas de Al a 308.2 nm y 309.2 nm. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 14, donde se aprecia que se obtiene un mejor resultado con un tiempo de retraso (o delay) de 750 ns. No obstante, para concluir, teniendo en cuenta los resultados matemáticos de la Tabla 3, se observa que, en el pico de Ca a 422 nm se obtienen buenos resultados para tiempos de delay de 700 ns en cuanto a la señal/ruido, 750 ns y 850 ns en cuanto a intensidad e intensidad y señal/ruido respectivamente, por lo tanto, como el tiempo de retraso de 850 ns no ofrece los mismos resultados para otros picos del espectro como se ha mostrado en la Figura 15, finalmente se determinó que el tiempo de delay óptimo era 750 ns, ya que aunque la señal/ruido obtenida no era la mejor, a 700 ns la intensidad del pico fue muy baja.

En el Anexo 8 se muestran las gráficas S/R (SNR en inglés) obtenidas para cada valor del tiempo de retraso (o delay).

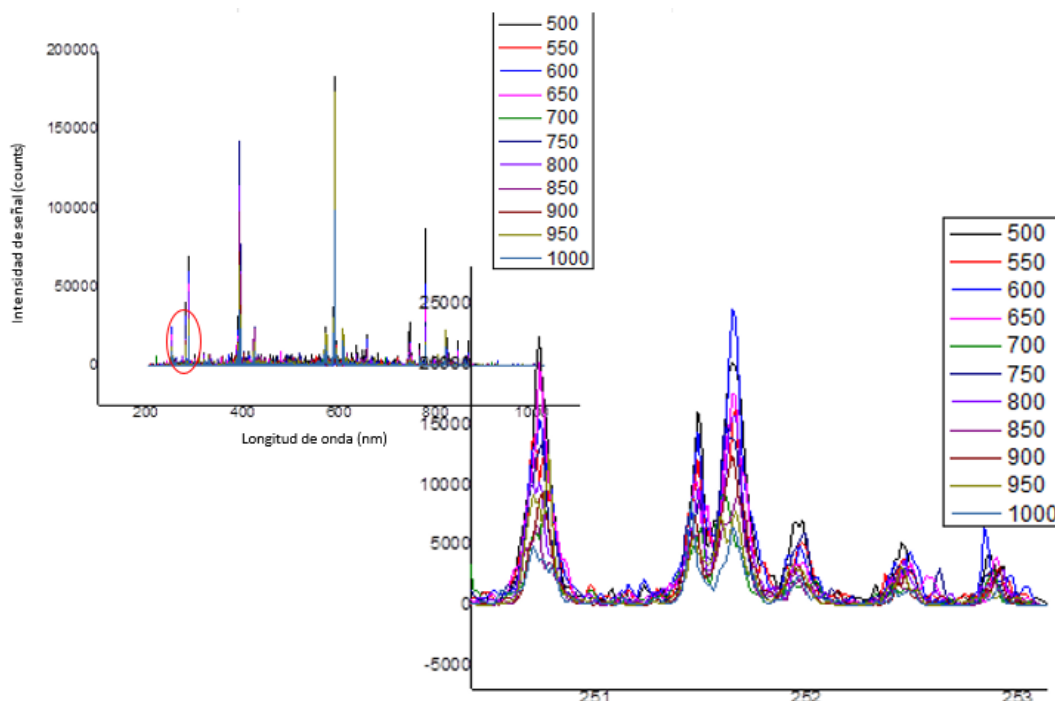


Fig 13. Optimización de Tiempo de retraso (o delay)

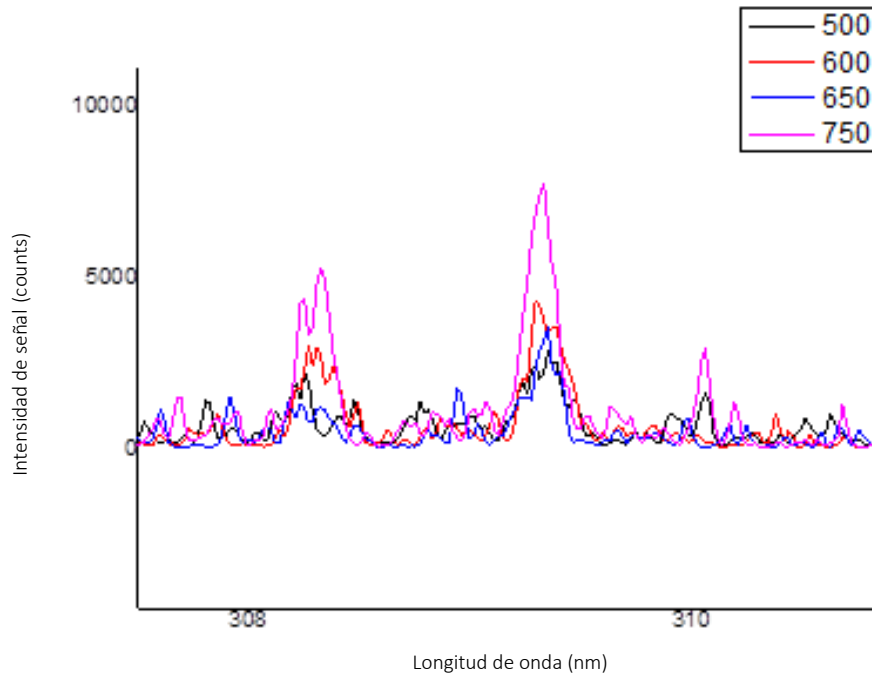


Fig 14. Optimización de Tiempo de retraso (o delay) con señales de Al a 308.2 ns y a 309.2 ns

Tabla 4.- Resultados de la optimización del tiempo de retraso (o delay) mediante Matlab: Señal de Ca a 422nm.

Tiempo de Delay	Intensidad normalizada	S/R
500	9615,3	5,3
550	8247,4	5,0
600	5517,1	4,1
650	7084,4	5,8
700	6166,2	7,9
750	12785,0	5,5
800	10891,5	6,3
850	12409,7	7,8
900	6986,8	6,3
950	7745,2	4,5
1000	5015,1	5,5

3.2 Caracterización del filtro de aire mediante CF-LIBS

Previamente a exponer los resultados obtenidos, hay que hablar del límite de detección y el límite de cuantificación, de una manera visual en la figura 15 se muestra la relación entre ambos. El límite de detección se define como la mínima concentración a la que se puede detectar un analito y el límite de cuantificación se define como la mínima concentración a la que se puede cuantificar un analito.

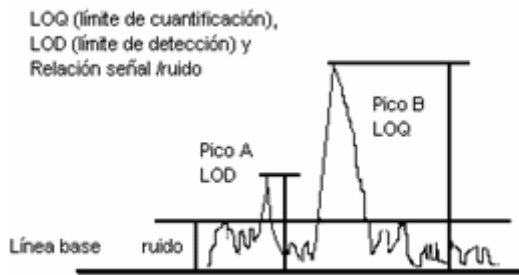


Fig 15. LOQ/LOD en un espectro¹⁵

Esto implica que se identifican muchos más picos que los que se cuantifican. En este trabajo se van a analizar los resultados cuantitativos obtenidos, pero también se va a mostrar un espectro analizado cualitativamente. La razón es que se encontraron varios metales en las muestras, pero debido a su baja concentración o las interferencias no se han podido cuantificar.

3.2.1 Análisis cualitativo

Se identificaron líneas espectrales de Al, Ca, Fe, Mn, Mg, Ti, Zn, Ni, Pb, Na, K, O, Si según el procedimiento explicado en el apartado 2.3.3. La razón de elección de estos elementos fue porque se trata de los metales que se determinaron mediante el análisis por ICP entre otros, añadiendo O y Si. Fueron identificadas un total de 86 líneas espectrales como se muestra en la Tabla 6, donde puede observarse que el Ca y el Si son los elementos que más líneas fueron identificadas. Es importante remarcar que el filtro sobre el que está la muestra está hecho de sílice (SiO₂), por lo tanto, no todo el Si y el O identificado pertenece a la materia particulada recogida. Para eliminar lo que corresponde al filtro, se restó al espectro obtenido de la muestra el espectro del blanco. En la figura 16 se muestra el espectro obtenido con las señales identificadas. En el Anexo 4 se recoge el mismo espectro con la ampliación de alguna de las zonas del espectro.

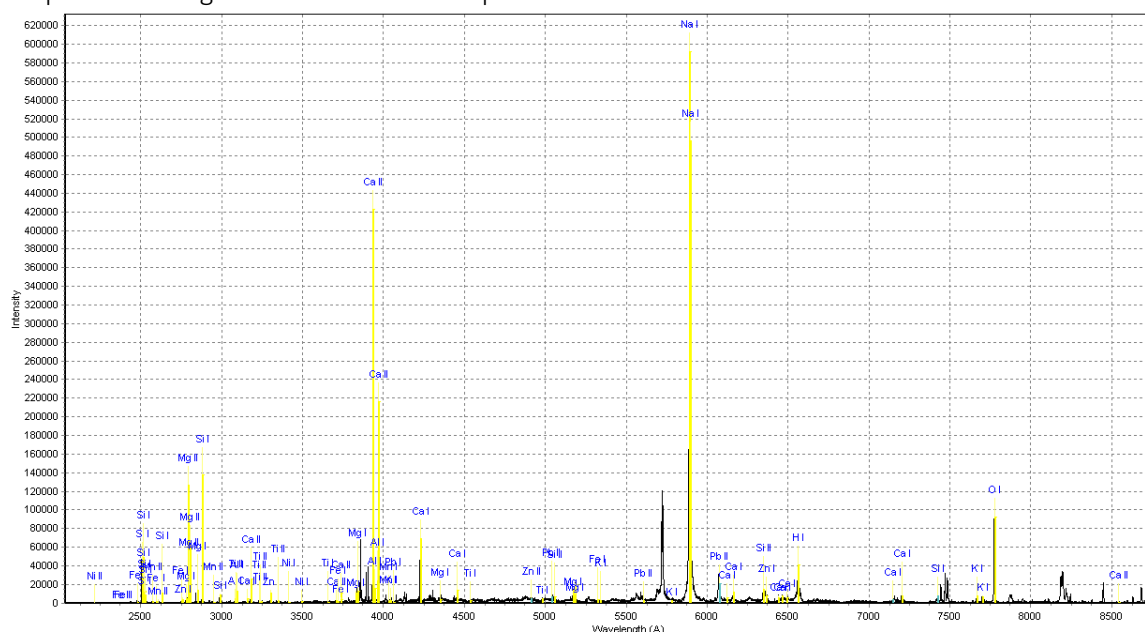


Fig 16. Análisis cualitativo Muestra 4_1

Tabla 5.- Identificación de señales espectrales mediante CF-LIBS

ELEMENTO	ESTADO DEL ELEMENTO	SEÑALES (En nm)
Al	I	308.215 309.271 394.401 396.152
Ca	I	422.673 445.589 612.222 616.217 643.907 646.257 649.378 714.815 720.02
	II	315.887 317.933 370.603 373.69 393.366 396.847 854.209
Ni	I	341.476 349.296
	II	221.655
Zn	I	275.645 330.258 636.234
	II	491.162
Ti	I	365.35 453.324 498.173
	II	308.802 323.451 323.657 323.904 334.941
Mg	I	277.982 285.213 383.225 383.829 435.191 516.733 517.268 518.361
	II	279.553 279.8 280.2
Mn	I	403.076 403.307
	II	275.61 260.569 294.92
Fe	I	248.327 317.993 341.993 373.532 532.417
	II	238.204 239.562 259.94 275.573
Si	I	250.69 251.432 251.611 251.92 252.411 252.851 263.128 288.158 298.764 742.349
	II	505.598 634.71
K	I	533.969 578.238 766.491 769.897
Pb	I	405.78
	II	504.458 560.885 607.574
O	I	777.194 777.417 777.539
Na	I	588.995 589.592 819.482

Al observar la Figura 16, la mayoría de las líneas del espectro identificadas tienen una intensidad muy baja, es por eso por lo que en su gran mayoría no podrán ser utilizadas para el estudio cuantitativo, ya que no alcanzan el límite cuantitativo de la técnica.

3.2.2 Análisis cuantitativo

Se cuantificaron líneas espectrales de Al, Ca, Fe, Mg, Na, Si, K, O siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.3.3, para el estudio cuantitativo se escogieron líneas espectrales que cumplieran los criterios descritos por De Giacomo et al. (2012) expuesto en el apartado 1.1.4. Las líneas están recogidas en la Tabla 6 en color azul. Como se puede observar se escogieron varias líneas que implican el estado fundamental, la razón fue que para poder calcular la temperatura mediante Saha-Boltzmann hay que escoger rectas con muchos puntos. En la figura 17 se muestra el espectro con las señales espectroscópicas necesarias para el CF-LIBS.

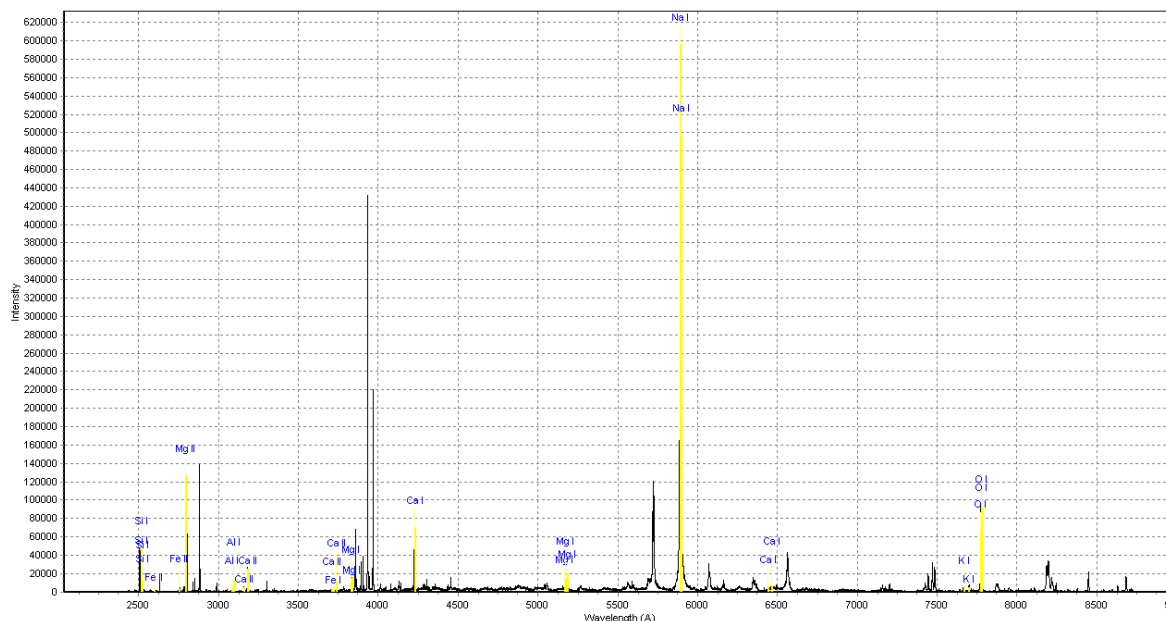


Fig 17. Análisis cuantitativo Muestra 4_1

Integración de los picos: En la Tabla 6 se muestra el resultado tras la integración de los picos de Si a 251 nm, Mg a 279 nm y el triplete del Oxígeno a 777 nm. Nótese que el programa trabaja con Armstrong en vez de nm. En ella están recogidos los valores de longitud de onda 1,2 y 3 indican las longitudes de onda identificada, teórica y corregida respectivamente, la intensidad de la señal, wg y wl son las anchuras de Gauss y Lorentz respectivamente, ek la energía del estado excitado, aki la probabilidad de transición, gk y gi los pesos estadísticos. Las señales que hay que destacar de la tabla son las correspondientes al triplete del oxígeno. Realmente en el espectro obtenido a 777 nm aparece una única señal muy ancha debido al solapamiento de las señales espectroscópicas del triplete, se trata de señales muy cercanas entre sí, con intensidades muy similares que el espectrómetro utilizado no es capaz de separar las obtiene como una sola. Este caso es especial ya que no se puede proceder como se ha explicado en el apartado 2.3.3, sino que el hay que modificarlo de manera manual. En el Anexo 5 se presenta el template entero obtenido y el paso a paso de una manera más detalla de cómo se realiza la deconvolución de esta banda del Oxígeno.

Tabla 6.- Integración de señales espectroscópicas

Longitud de onda 1	Elemento	Ion	Longitud de onda 2	Longitud de onda 3	Intensidad	wg	wl	ek	aki	gk	gi
2514.21	Si	1	2514.32	2513.99	25145.18	0.232	786	3.98*10 ⁴	0.61	3	1
2797.27	Mg	2	2798	2797.56	20553.56	0.251	1.464	7.15*10 ⁴	4.08	6	4
7772.53	O	1	7771.94	7772.79	159665.9	5.712	0.495	8.66*10 ⁴	0.37	7	5
7774.44	O	1	7774.17	7775.07	148664.7	5.712	0.495	8.66*10 ⁴	0.37	5	5
7775.78	O	1	7775.39	7777.67	137648.6	5.712	0.495	8.66*10 ⁴	0.37	3	5

Cálculo de la densidad electrónica. En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos del cálculo de la densidad electrónica siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 2.3.3.

Tabla 7.- Estudio de la Densidad Electrónica

Muestra	4_1	4_2	4_3	4_4	4_5	4_6	4_7	4_8	4_9	4_10
Densidad electrónica ($\times 10^{17}$)	0.93	1.17	1.27	1.29	1.15	1.04	1.27	1.39	1.19	1.17

Como se puede observar todos los resultados obtenidos cumplen el criterio McWhitter expuesto en la *ecuación 1*. Por lo tanto, se puede concluir que el plasma se encontraba en LTE en el momento de las medidas.

Cálculo de la temperatura Saha-Boltzmann: Para el cálculo de la temperatura mediante la representación de Saha-Boltzmann es conveniente emplear rectas con el mayor número de puntos posibles, como se ha indicado previamente, esta ha sido la razón por la cual se han tomado señales espectroscópicas que implicaban al estado fundamental del elemento, por ejemplo, el Ca. Para el estudio del presente TFG se determinó la temperatura únicamente con la recta de regresión del Calcio. En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las réplicas de la muestra 4.

Tabla 8.- Estudio de la Temperatura del Plasma

Muestra	4_1	4_2	4_3	4_4	4_5	4_6	4_7	4_8	4_9	4_10
Temp.	0.9151	0.9276	0.9622	1.0213	0.9135	0.9224	1.0594	0.9516	0.905	0.9415

Cálculo de la composición de la muestra: Los resultados de la composición de la muestra calculados en porcentaje se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9.- Resultados obtenidos en la determinación de metales mediante CF-LIBS

Muestra	4_1	4_2	4_3	4_4	4_5	4_6	4_7	4_8	4_9	4_10	Media	RSD
O	89.21	87.89	84.9	69.75	90.04	88.37	61.78	86.79	92.7	87.36	83.78	0.11
Si	6.62	8.05	10.13	22.62	6.82	7.86	29.6	7.75	5.09	9.14	11.36	0.70
Na	3.09	1.99	2.38	4.26	1.66	2.3	6.37	3.6	1.08	2.38	2.91	0.52
Al	0.47	1	1.21	2.18	0.41	0.45	1.01	0.74	0.17	0.44	0.81	0.72
Ca	0.31	0.23	0.28	0.32	0.15	0.21	0.23	0.28	0.18	0.18	0.24	0.25
Mg	0.67	0.42	0.36	0.2	0.5	0.44	0.2	0.33	0.63	0.23	0.40	0.42
K	0.23	0.18	0.25	0.41	0.2	0.21	0.6	0.27	0.08	0.19	0.26	0.55
Fe	0.4	0.23	0.49	0.26	0.23	0.15	0.21	0.23	0.06	0.08	0.23	0.56

3.3 Comparación con resultados obtenidos por FESEM

Las muestras se analizaron también mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FESEM) en el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. En el Anexo 6 se indican las características de la instrumentación utilizada. En la Figura 18 se muestra la imagen obtenida del blanco y en la Figura 19 se muestra la imagen obtenida del filtro que contiene la muestra 4. Ambas imágenes están obtenidas con los mismos aumentos. Como se puede apreciar, las diferencias entre ambas son claras. En el blanco solo se observan los filamentos de sílice que conforman el filtro, en cambio en la muestra además de observarse los filamentos, se observan partículas adheridas a ellos. Hay dos maneras de obtener imágenes, mediante señales de electrones secundarios (para conocer la morfología de la muestra) y mediante señales de electrones retrodispersados (para conocer la composición de la muestra). Las imágenes de las Figuras 18 y 19 están obtenidas mediante señales de retrodispersados, en ellas se observan diferentes tonalidades de grises, donde elementos pesados con una alta carga electrónica se observan brillantes y elementos ligeros con una baja carga electrónica se observan más oscuros.

En cuanto a los resultados obtenidos, en el blanco se encontró únicamente Si y O perteneciente a la matriz del filtro. Y en los resultados obtenidos para la Muestra se encontraron restos de sal (NaCl) probablemente provenientes del agua salada que rodea la Isla. También se encontraron restos metálicos de Al, Fe, Mg, K, Ca, Mn obteniendo un mayor porcentaje de Al, por lo tanto, los resultados concuerdan con los obtenidos por CF-LIBS. En un menor porcentaje se encontró Ni y Pb, metales que pudieron ser identificados, pero no cuantificados por CF-LIBS. La importancia de estos metales es que se trata de metales altamente contaminantes y encontrarlos en una zona tan remota es un claro indicio que la contaminación ha llegado a la Antártida. Por último, en un bajo porcentaje también se determinó S en la muestra, esto es interesante ya que se trata de un elemento que no se puede identificar mediante LIBS. Esto es debido a que la energía de ionización del átomo de azufre es bastante alta, lo que dificulta que los láseres convencionales puedan obtener una señal de emisión. Además, el azufre contiene muy pocas líneas de emisión adecuadas para la detección y cuantificación, donde las más intensas requieren vacío²⁷. El resto de las imágenes obtenidas mediante FESEM se recogen en el Anexo 7

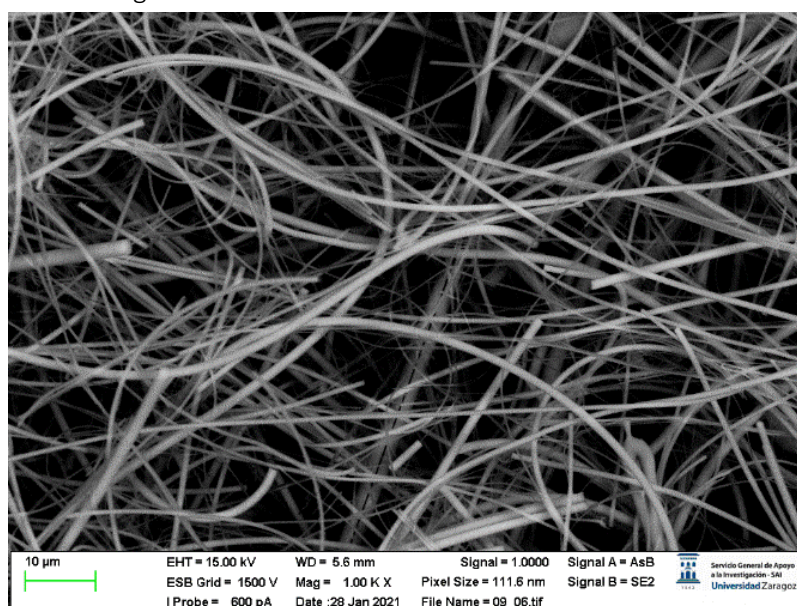


Fig 18. Imagen obtenida por FESEM en un filtro de teflón

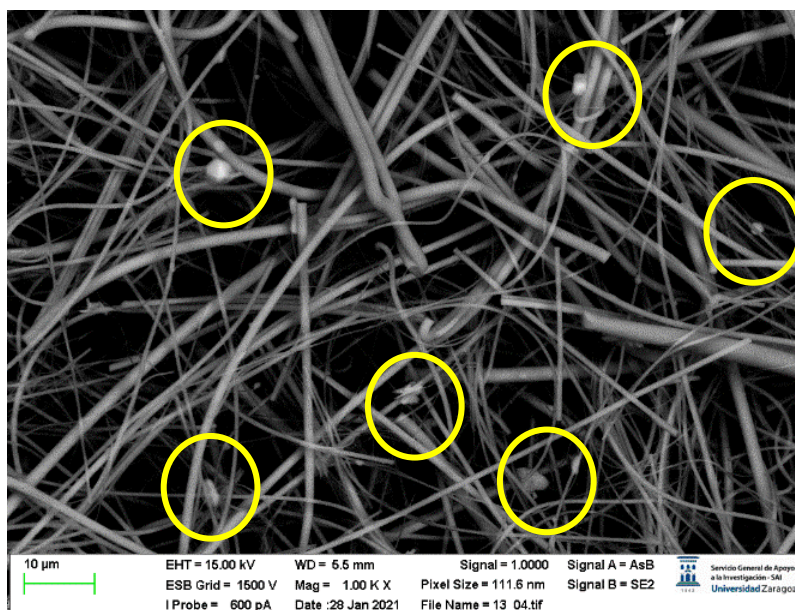


Fig 19. Imagen obtenida por FESEM Muestra 4.

4. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas tras la realización del TFG y la obtención de los resultados son las siguientes:

- 1.- Se ha realizado la búsqueda bibliográfica manejando web of Science y se han realizado varios cursos “on line” del manejo de dicha herramienta.
- 2.- Se ha realizado el aprendizaje en el manejo del láser Nd-YAG, espectrómetro Echelle y detector ICCD.
- 3.- Se ha realizado un curso breve de seguridad láser impartido por el grupo QMA.
- 4.- Se ha realizado el estudio de la metodología de calibración libre con éxito y se han utilizado las bases de datos del NIST para el análisis cualitativo de los elementos.
- 5.- Los parámetros instrumentales que se han optimizado son: energía, ganancia, tiempo de retraso (o *delay*), cuyos valores se presentan en la Tabla 10

Tabla 10.- Parámetros instrumentales optimizados

Energía	Ganancia	Tiempo de Delay
8	225	750

6.- Se detectó la presencia de: Si, Al, Na, Ca, Mg, Pb, Ni, Zn, Ti, Mn, K, O y Fe, pero únicamente se pudo cuantificar: Si, Al, Na, Ca, Mg, K, O, Fe. Los resultados que se obtuvieron están recogidos en la Tabla 11

Tabla 11.- Composición media y RSD en %

Elemento	Media	s	RSD
O	83,78	9,89	0,12
Si	11,37	8,06	0,71
Na	2,911	1,53	0,52
Al	0,81	0,58	0,72
Ca	0,24	0,059	0,25
Mg	0,40	0,17	0,42
K	0,26	0,14	0,55
Fe	0,23	0,13	0,56

7.- Mediante FESEM se pudo comprender el porqué de la dificultad de cuantificar, esto es que al tratarse de filtros de aire de la Antártida donde el nivel de materia particulada es bajo la cantidad de metales pesados es baja. No obstante, se llegó a la conclusión que la existencia de Pb, Ni, Zn es un triste indicio de que la contaminación está llegando a las zonas más remotas de planeta.

8.- La técnica estudiada CF-LIBS es más que válida para realizar este tipo de estudios de una manera rápida y simple.

Trabajo Futuro

- Utilizar argon para mejorar la sensibilidad de la técnica.
- Realizar un estudio de otro tipo de muestras Antárticas: suelos, heces de animales, aguas y nieve para realizar un estudio global medioambiental en la Antártida.
- Utilizar la técnica ICP para completar el estudio analítico de las muestras.

5. Referencias

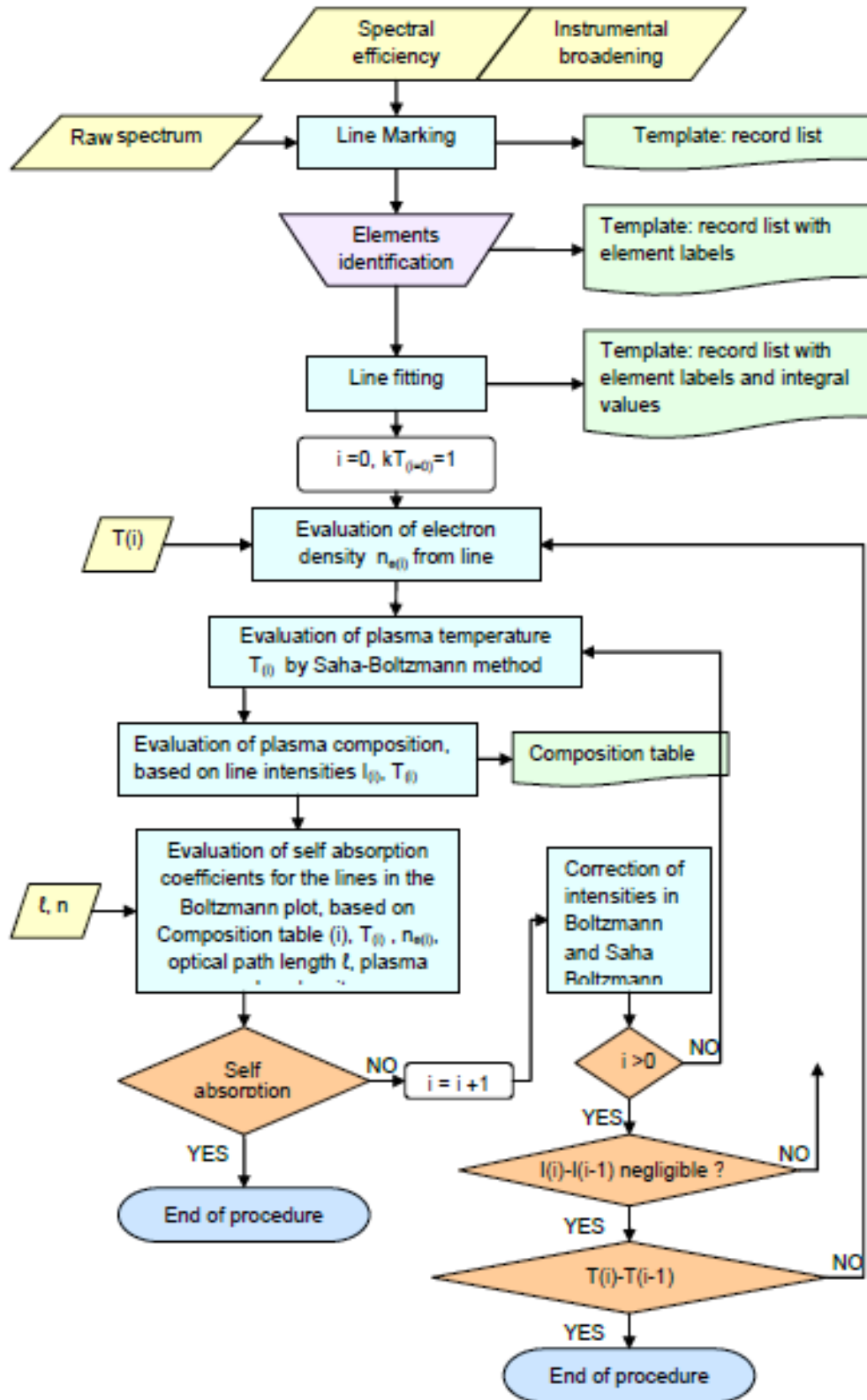
1. J.Pey. Caracterización Físico-Química de los aerosoles atmosféricos en el mediterráneo occidental. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, 2007.
2. J. Anzano & Jorge Cáceres. Caracterización de aerosoles atmosféricos en la Antártida. Ministerio de Ciencia e Innovación. 2017. Ref. CTM2017-82929-R
3. J.O Cáceres; D.Sanz-Mangas; S. Manzoor; L.V. Pérez-Arribas; J.Anzano. Quantification of particulate matter, tracking the origin and relationship between elements for the environmental monitoring of the Antarctic region. *Science of the Total Environment* 2019, 664, 125-132.
4. C.Marina-Montes; L.V. Perez-Arribas; J. Anzano; J.O. Cáceres. Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Región. *Atmosphere*, EISSN 2073-4433, Published by MDPI
5. J. Anzano, J. Cáceres, C. Marina, L.V. Pérez-Arribas. *La Antártida, un paraíso para la investigación*, conCIENCIAS.digital, 2020, 61-70
6. C.Marina-Montes; L.V. Pérez-Arribas; M.Escudero; J. Anzano; J.O. Cáceres. Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region. *Science of the total Environment* 2020, 721, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137702.
7. M.E.Jimenez; A.M. Grijalva;H.X.Ponce. Inductively coupled plasma in optical emission spectroscopy (ICP-OES). *Recimundo*, 2020, 4-12, DOI: 10.26820/recimundo/4.(4).octubre.2020.4-12
8. J.L.Guerrero. Técnica Lidar para la caracterización atmosférica mediante dispersión elástica y Raman. Tesis doctoral, Universidad de Granada, 2009.
9. Musazzi, S; Perini, U. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, s.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 59-61.
10. J.P. Singh; F.Y. Yueh; H. Zhang; C.F. Su; R.Vasudev. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. In *Handbook of Application of Modern Diagnostic Methods to Environment Improvement*; J. Plodinec, Diagnostic Instrumentation and Analysis Laboratory Mississippi State University, 1998, 42- 53.
11. F.Anabitarte; A. Cobo; J.M. Lopez-Higuera. *Laser-Induced breakdown spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges*. *ISRN Spectroscopy*, 2012, ID 285240, 1-12. DOI: 10.5402/2012/285240
12. J. P. Cid. *Evolución y Dinámica de Plasmas Inducidos por Láser*. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
13. Nuñez, J., 2020. *Diario de Operaciones*, BAE Gabriel de Castilla, 2019-20. Ejército de Tierra- Español
14. https://www.wikiwand.com/es/Campamento_Byers
15. J. P. Castro and E. R. Pereira-Filho, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, DOI: 10.1039/C6JA00224B.
16. Quino. I; Ramos. O; Guisbert. E. Determinación del límite de detección instrumental (LDI) y límite de cuantificación instrumental (LCI) en elementos traza de agua subterránea. *Rev. Bol. Quim* ,2007, vol.24, n.1, pp. 53-57
17. Tanarro, I *Plasma, el cuarto estado de la materia*, Digital.CSIC, <http://hdl.handle.net/10261/42203>
18. Paules, D. *Aplicación de espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) para la caracterización de muestras complejas*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2018.
19. 9. 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, 7-14.
20. Lasheras, P. *Caracterización y Cuantificación de materiales mediante espectroscopía de plasmas inducidos por láser*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2007.
21. Z. A. Arp, D. A. Cremers, R. C. Wiens, D. M. Wayne, B. Sallé, S. Maurice, *Analysis of water ice and water ice/soil mixtures using laser-induced breakdown spectroscopy: Application to Mars Polar Exploration*, *Applied Spectroscopy*, 2004, Vol 58, 8, 897-909

22. Musazzi, S; Perini, U. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, Musazzi, s.; Perini, U., Eds; Springer Series in Optical Sciences 182; Springer: New York, 2014, 61-85.
23. V.C. Costa, A. S. Augusto, J. P. Castro, R. C. Machado, D. F. Andrade, D. V. Babos, M. A. Sperança, R. R. Gamela, E. R. Pereira-Filho, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Histórico, Fundamentos, Aplicações e Potencialidades*, Quim. Nova, 2019, Vol 42, 5, 527-545 DOI: 10.21577/0100-4042.20170325
24. Centro de láseres pulsados, <https://www.clpu.es/divulgacion/bits/como-funciona-un-laser>
25. S. C. Jantzi, V. Motto-Ros, F. Trichard, Y. Markushin, N. Melikechi, A. De Giacomo. Sample treatment and preparation for laser- induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 2016, 115, 52-63.
26. M. Corsi, C. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni. Calibration Free Laser Induced Plasma Spectroscopy: A New Method for Combustion Products Analysis. *Clean Air*, 3:1, 69-79. DOI: 10.1082/15614410211845
27. R. Lasheras, D. Paules, M. Escudero, J. Anzano, S. Legnaioli, S. Pagnotta, V. Palleschi. Quantitative analysis of major components of mineral particulate matter by calibration free laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2020, 171. 105918.
28. W. Zhang, R. Zhou, K. Liu, J. Yan, Q. Li, Z. Tang, Z. Ti, Y. Lu, Q. Zeng, X. Zeng, Sulfur determination in laser-induced breakdown spectroscopy combined with renance Raman scattering, *Talanta*, 2020, Vol 216, DOI: 10.1016/j.talanta.2020.120968.
29. A. Velásquez-Ferrín, D. V. Babos, C. Marina-Montes, J. Anzano. Rapidly growing trends in lasr-induced breakdown spectroscopy for food análisis, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2020 DOI: 10.1080/05704928.2020.1810060
30. 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, 169-191
31. 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, 257-287
32. J. Anzano, R. Lasheras, C. Bello-Gálvez, *Espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS): una técnica emergente en la química analítica*, *Ciencia* 18(3), 2010, 179-187.
33. 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, 293-306
34. 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, 309-347
35. A. E. Pérez, *Análisis elemental semi-cuantitativo de la composición química de cerámicas arqueológicas usando la técnica LIBS*, Tesis Licenciatura, Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2009.
36. 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, 349-375
37. 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, 377-418
38. S. J. Rehse, A review of the use of laser-induced breakdown spectroscopy for bacterial classification, quantification, and identification, *Spectrochimica Acta Part B* 154, 2019, 50-69
39. 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, 457- 485
40. 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, 421- 437
41. U. Panne, R.E. Neuhauser, M. Theisen, H. Fink, R. Niessner, Analysis of heavy metal aerosols on filters by laser-induced plasma spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* 56, 2001, 839-850.
42. 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, 441- 443

43. J.L. Vela, C. Costa, LIBS aplicado al análisis e identificación de pigmentos inorgánicos en pinturas de don pintores ecuatorianos, Antonio Salas y Joaquin Pinto, *Optica pura y Aplicada*, 45 (3), 2012, 335-343, DOI: 10.7149/OPA.45.3.335
44. Manual de Instrucciones programa LIBS++, Applied Laser Spectroscopy Laboratory, ICCOM-CNR, Marwan Technology Srl, Pisa.
45. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, S. Amoruso, O. De Pascale, *Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol 78, 2012, 1-19. DOI: 10.1016/j.sab.2012.10.003.

Anexos

Anexo 1: Metodología de trabajo del programa LIBS++ para calibración libre⁴⁴



Anexo 2. Estudios realizados por el Grupo Química y Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza

Tabla 12: Estudios realizados por el grupo Química y Medio Ambiente mediante LIBS

Productos	Especies	Metodología	Resultados
Acero	Mn, Si	Función cuadrática multivarialbe	DSR < 10%
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%
Metales preciosos	Au, Ag, Pt, Pd, Rh	Curvas de calibrado	LD: 0.2 mg/g Error relativo ≤ 5%
Vidrios	Si, O, Ba, K, Na, Pb, Ti, Zn, Ca, Sr, Zr	CL teniendo en cuenta SA	DSR < 15% Comparables a XPS y EDX, incluso mejores
Cenizas industriales	Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaO, MgO, MnO ₂ , Al ₂ O ₃	PLS	Clasificación
Pastillas para farmacia	C, C ₂ , H, N, O	Correlación lineal en base a ratios	Clasificación
Plásticos	CN, C, H, N, O, Na	Distintos métodos de correlación	Clasificación
Filtros de material particulado	Metales	CL	Identificación
			

Anexo 3. Resultados obtenidos para Muestras 1, 2 y 3.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las muestras 1, 2 y 3, del mismo modo que con la muestra 4 se realizaron 10 réplicas de cada una, pero se realizó la media cada 3 réplicas, de este modo la muestra X_A contiene las réplicas 1,2 y 3, la muestra X_B contiene las réplicas 4, 5 y 6 y la muestra X_C contiene las réplicas 7, 8, 9 y 10, siendo X = 1, 2 y 3.

Anexo 3.1 Muestra 1

En la figura 20 se muestra un ejemplo del espectro obtenido para la muestra 1 y en la Tabla 11 las señales identificadas en él.

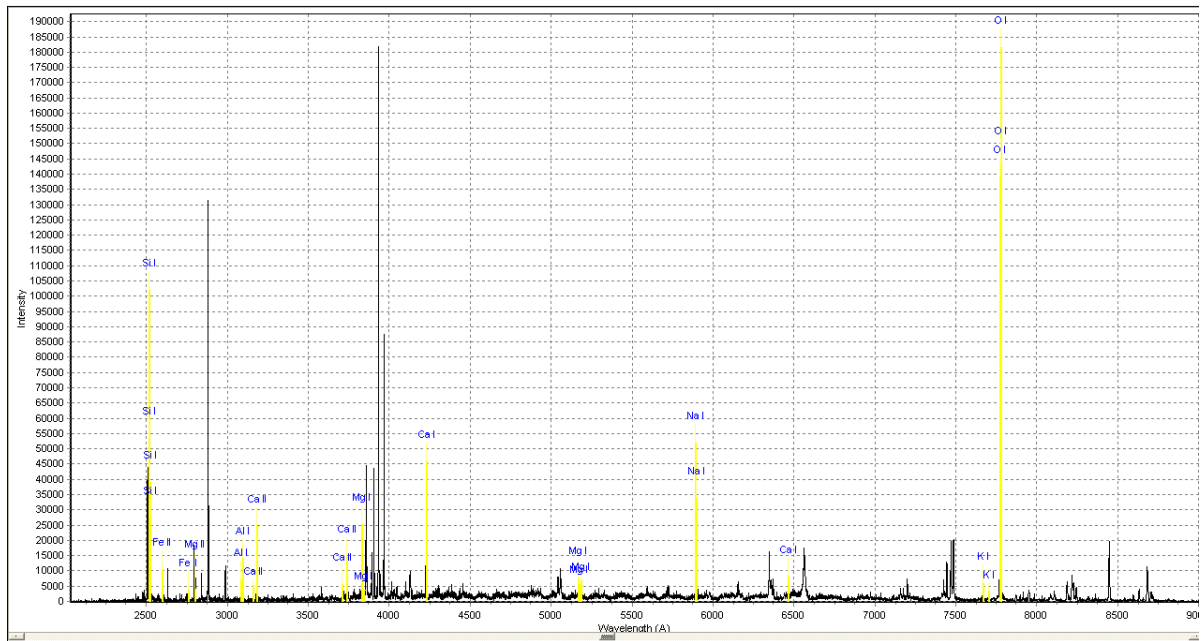


Fig 20: Muestra 1 con las señales para el análisis cuantitativo marcadas.

Tabla 13 Señales utilizadas para CF-LIBS muestra 1

Elemento	Ion	Señales (nm)
Si	I	251,4 251,6 251,9 252,4
Fe	II	259,9 275,55
Mg	I	383,2 383,8 516,7 517,2 518,3
	II	2798
Al	I	308,2 309,2
Ca	I	646,2 422,6
	II	315,8 317,9 370,6 373,69
Na	I	588,9 589,5
K	I	766,4 769,8
O	I	777,1 777,4 777,5

Anexo 3.2 Muestra 2

En la figura 21 se muestra un ejemplo del espectro obtenido para la muestra 2 y en la Tabla 12 las señales identificadas en él

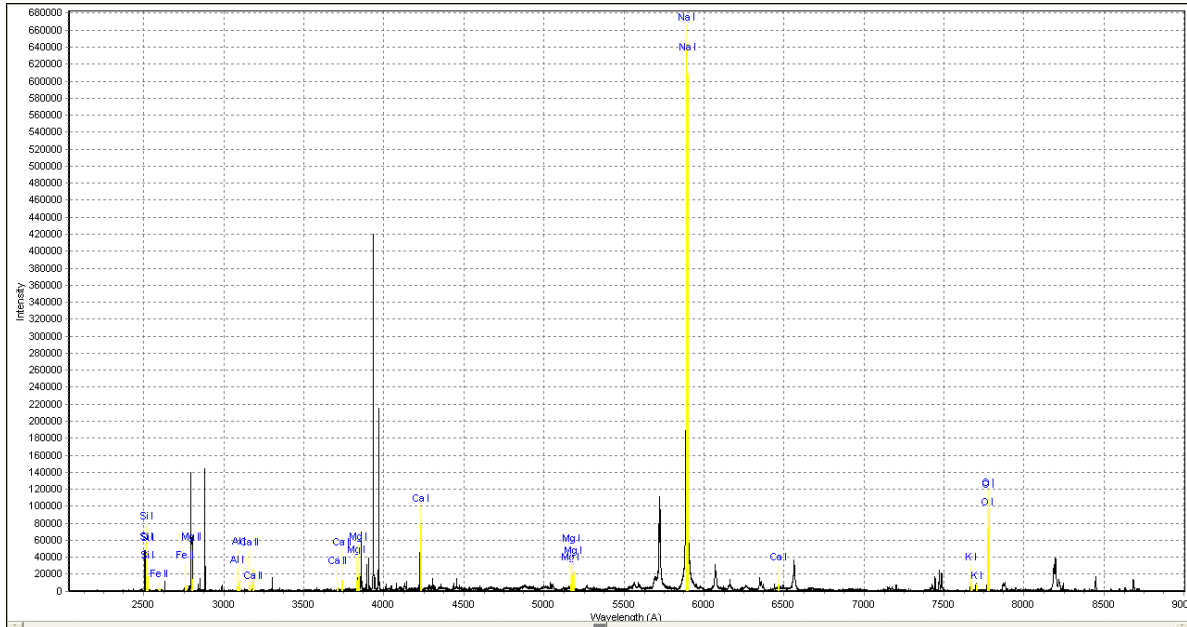


Fig 21: Muestra 2 con las señales para el análisis cuantitativo marcadas.

Tabla 14 Señales utilizadas para CF-LIBS muestra 2

Elemento	Ion	Señales (nm)
Si	I	251,4 251,6 251,9 252,4
Fe	II	259,9 275,55
Mg	I	383,2 383,8 516,7 517,2 518,3
	II	2798
Al	I	308,2 309,2
Ca	I	646,2 422,6
	II	315,8 317,9 370,6 373,69
Na	I	588,9 589,5
K	I	766,4 769,8
O	I	777,1 777,4 777,5

Anexo 3.3 Muestra 3

En la figura 22 se muestra un ejemplo del espectro obtenido para la muestra 3 y en la Tabla 13 las señales identificadas en él

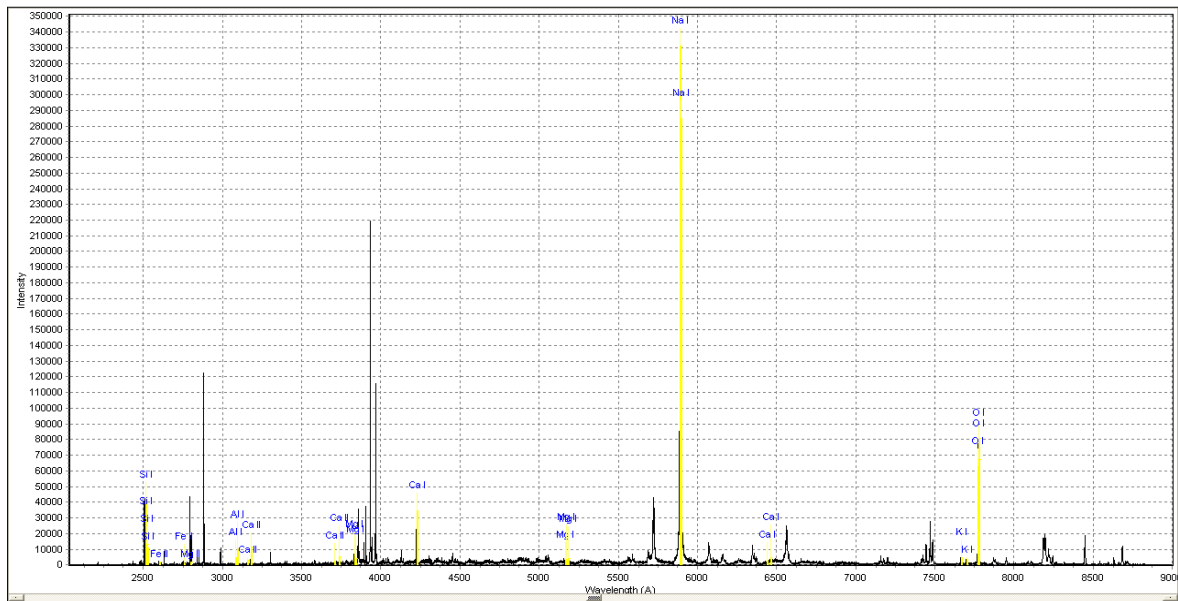


Fig 22: Espectro muestra 3 con las señales para el análisis cuantitativo marcadas.

Tabla 15 Señales utilizadas para CF-LIBS muestra 3

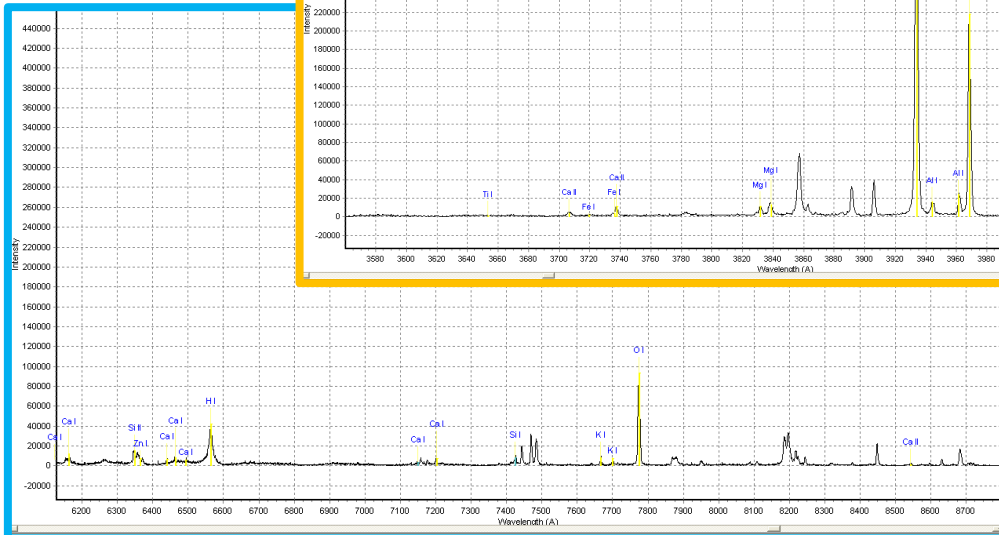
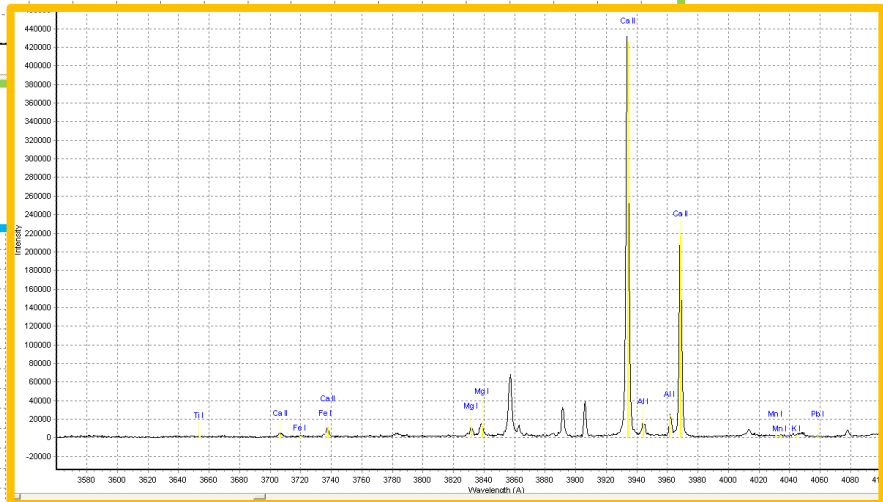
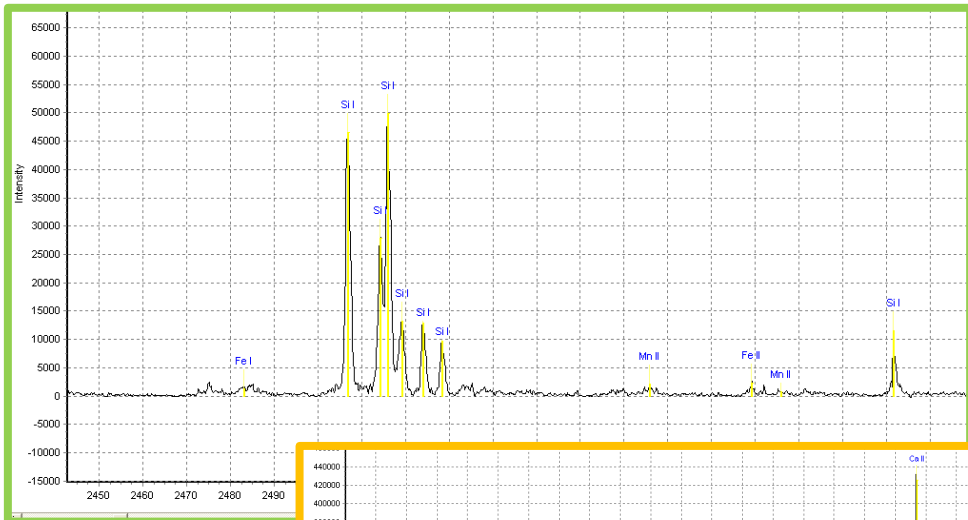
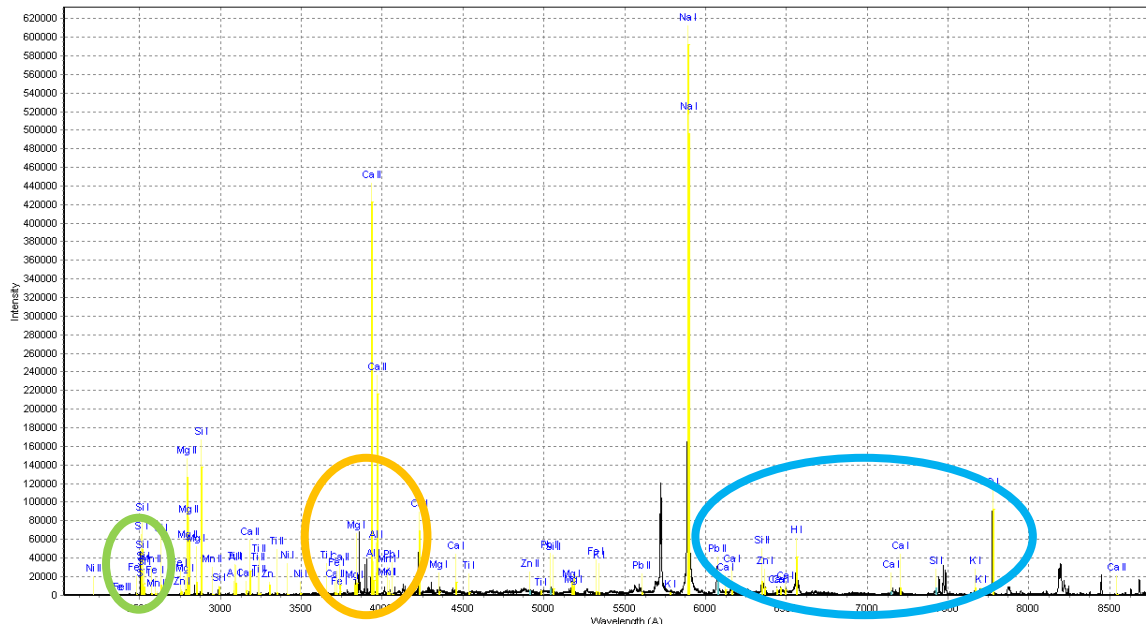
Elemento	Ion	Señales (nm)
Si	I	251,4 251,6 251,9 252,4
Fe	II	259,9 275,55
Mg	I	383,2 383,8 516,7 517,2 518,3
	II	2798
Al	I	308,2 309,2
Ca	I	646,2 422,6 643,9
	II	315,8 317,9 370,6 373,69
Na	I	588,9 589,5
K	I	766,4 769,8
O	I	777,1 777,4 777,5

A continuación, se muestra en la Tabla 14 los resultados obtenidos para cada una de las 3 muestras.

Tabla 16 Composición M1, M2, M3

Elemento	M1	M2	M3
O	81,86	80,44	84,38
Si	17,21	12,27	11,65
Na	0,08	3,9	2,35
Al	0,33	1,47	0,93
Mg	0,09	0,56	0,13
Ca	0,03	0,31	0,17
Fe	0,16	0,37	0,13
K	0,23	0,68	0,25

Anexo 4. Ampliación espectro análisis cualitativo Muestra 4.



Anexo 5. Integración de señales

Anexo 5.1 Template

En la Figura 23 se muestra el template completo obtenido de la muestra 4_1, en el aparecen los valores de la longitud de onda, la intensidad, la anchura de Gauss, la anchura de Lorentz, la probabilidad de la transición, los pesos estadísticos.

wavelen	element	ion	fitwavelen	inte	wg	wl	ek	aki	gk	gi	acc	
2514.21	Si	1	2514.32	2513.99	25145.18	.232	.786	3.98E04	6.1E-01	3	1	0
2515.94	Si	1	2516.11	2515.77	69681.3	.329	1.135	4E04	1.21E00	5	5	0
2519.21	Si	1	2519.2	2519.05	10420.55	1.186		3.98E04	4.56E-01	3	3	0
2524.01	Si	1	2524.11	2524.12	9377.96	.612	.528	3.97E04	1.82E00	1	3	0
2599.11	Fe	2	2599.4	2599.04	2546.92	.243	.345	3.85E04	2.2E00	10	10	1
2755.55	Fe	2	2755.73	2756.33	6634.5	.608	.3	4.42E04	2.1E00	10	8	1
2797.27	Mg	2	2798	2797.56	20553.56	.251	1.464	7.15E04	4.8E00	6	4	1
3081.69	Al	1	3082.15	3082.14	7032.38	1.79		3.24E04	6.3E-01	4	2	3
3092.43	Al	1	3092.71	3092.35	5701.63	.149	.555	3.24E04	7.4E-01	6	4	3
3158.97	Ca	2	3158.87	3158.51	11674.23	.392	1.03	5.68E04	3.1E00	4	2	3
3179.5	Ca	2	3179.33	3179.39	37734.83	.43	1.485	5.69E04	3.6E00	6	4	3
3705.64	Ca	2	3706.03	3705.96	9051.69	.513	1.672	5.22E04	8.8E-01	2	2	3
3719.52	Fe	1	3719.93	3719.43	1493.66	.154	.501	2.69E04	1.62E-01	11	9	1
3737.4	Ca	2	3736.9	3737.25	13391.81	.004	1.608	5.22E04	1.7E00	2	4	3
3831.71	Mg	1	3832.25	3831.35	33819.65	1.724	2.24	4.8E04	1.61E00	5	5	1
3838.08	Mg	1	3838.29	3838.37	41494.35	2.881	.01	4.8E04	1.92E00	7	5	1
4226.89	Ca	1	4226.73	4226.73	146713.38	2.323	.156	2.37E04	2.18E00	3	1	1
5167.42	Mg	1	5167.33	5167.64	18834.62	.687	1.597	4.12E04	1.13E-01	3	1	1
5172.95	Mg	1	5172.68	5172.98	42509.46	.798	1.921	4.12E04	3.37E-01	3	3	1
5184.15	Mg	1	5183.61	5183.42	26298.84	1.588		4.12E04	5.61E-01	3	5	1
5890.74	Na	1	5889.95	5890.23	3427917.88	2.374	2.756	1.7E04	6.22E-01	4	2	0
5896.37	Na	1	5895.92	5896.49	3407717.28	.014	4.495	1.7E04	6.18E-01	2	2	0
6438.92	Ca	1	6438.07	6438.55	10522.88	.284	1.277	3.59E04	5.3E-01	9	7	5
6463.08	Ca	1	6462.57	6462.98	22561.4	3.422		3.58E04	4.7E-01	7	5	5
7665.06	K	1	7664.91	7665.72	47679.9	1.882	3.885	1.3E04	3.87E-01	4	2	0
7699.06	K	1	7698.97	7699.85	39291.17	.069	2.406	1.3E04	3.82E-01	2	2	0
7772.53	O	1	7771.94	7772.79	159665.92	5.712	.495	8.66E04	3.69E-01	7	5	0
7774.44	O	1	7774.17	7775.07	148664.73	5.712	.495	8.66E04	3.69E-01	5	5	0
7775.78	O	1	7775.39	7777.67	137648.68	5.712	.495	8.66E04	3.69E-01	3	5	0

Fig. 23 Template

Anexo 5.2 Deconvolución triplete del oxígeno a 777 nm.

Las señales más intensas del oxígeno pertenecen al O(I) y se trata de un triplete a 777 nm. Los datos del triplete están recogidos en la siguiente tabla.

Tabla 17 Datos NIST triplete oxígeno a 777 nm

Especie	Longitud de onda (nm)	Intensidad relativa	Relación de intensidades	E _i (eV)	E _k (eV)	g _i (eV)	g _k (eV)
O(I)	777.2	870	1.074	9.146	10.74	5	7
O(I)	777.4	810	1	9.146	10.74	5	5
O(I)	777.5	750	0.9259	9.146	10.74	5	5

Como se puede observar de la tabla se trata de un triplete que tiene unos picos con intensidades muy similares, valores de E idénticos y diferenciándose únicamente en g_k. El problema que ocurre es que debido a que las señales están muy próximas, el espectrómetro no es capaz de separarlas y las traduce en una única señal. Como ya se ha explicado previamente, el programa

LIBS++ no es capaz de separar el singlete en un triplete, por lo tanto, para poder separar las señales hay que hacer los cambios manualmente:

Paso 1. Seleccionar la señal como un singlete e integrarlo para obtener los datos de la intensidad y las anchuras. Una vez obtenidas, se elimina la señal de la plantilla.

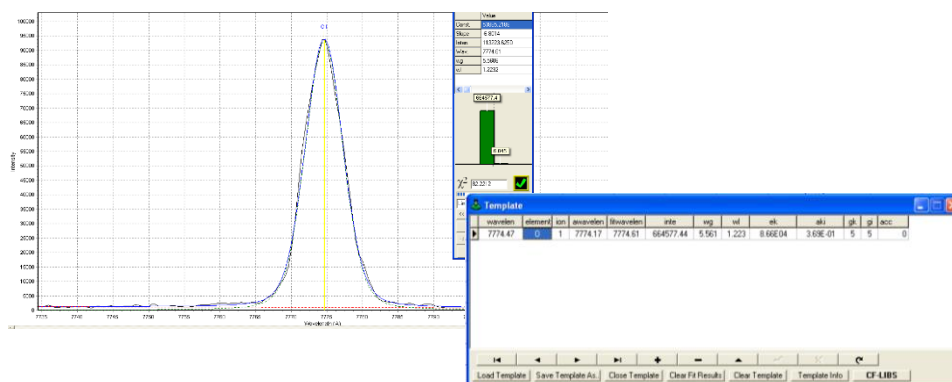


Fig 24: Primer paso Deconvolución

Paso 2. Seleccionar las señales que corresponden al triplete e integrar.

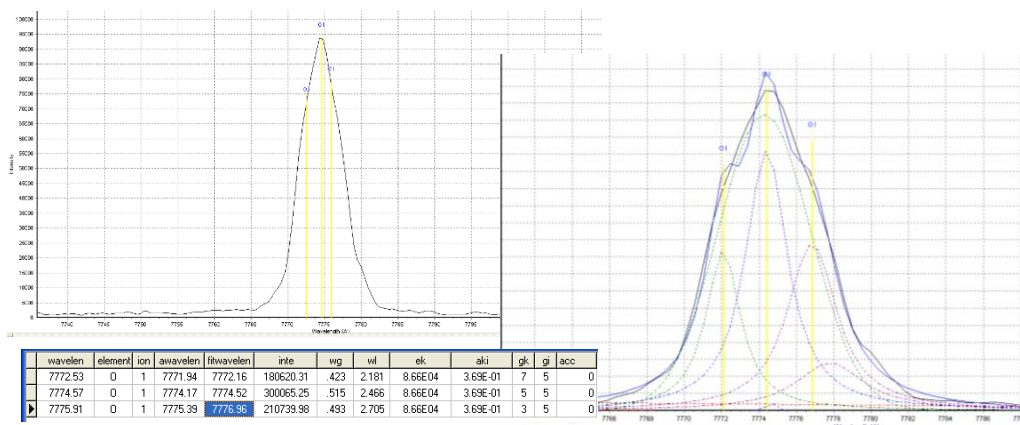


Fig 25: Segundo paso Deconvolución

Como puede observarse, LIBS++ es incapaz de obtener los resultados cumpliendo la relación de intensidades relativas que tiene el triplete. Por lo tanto, hay que obtenerlos manualmente realizando los siguientes cálculos:

1-Con los datos obtenidos en la integración del pico en el primer paso hacemos una división como si esa señal conjunta se tratase de la suma de 3 señales idénticas.

$$\text{Intensidad global} = 664577.44$$

$$\text{Intensidad de cada una de las supuestas 3 señales idénticas} = 664577.44/3 = 221525.813$$

2-Reajustamos este dato para cumplir la relación de intensidades

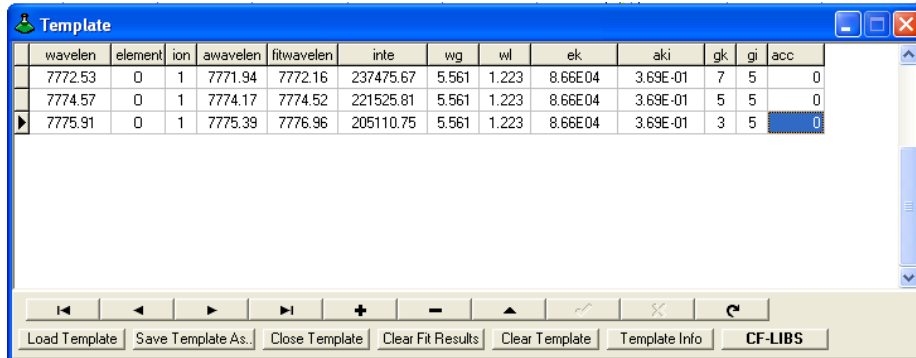
$$\text{Señal 1} = 221525.813 * 1.074 = 237918.724$$

$$\text{Señal 2} = 221525.813 * 1 = 221525.813$$

$$\text{Señal 3} = 221525.813 * 0.9259 = 205110.751$$

3-El dato de las anchuras de Gauss y Lorentz es el mismo para las 3 señales que el obtenido para la señal general, ya que se hizo la prueba realizando el mismo criterio que con las intensidades, pero no se obtuvo diferencia en los resultados.

Paso 3: Copiar los datos obtenidos en la plantilla manualmente.



wavelen	element	ion	awavelen	fitwavelen	inte	wg	wl	ek	aki	gk	gi	acc
7772.53	0	1	7771.94	7772.16	237475.67	5.561	1.223	8.66E04	3.69E-01	7	5	0
7774.57	0	1	7774.17	7774.52	221525.81	5.561	1.223	8.66E04	3.69E-01	5	5	0
7775.91	0	1	7775.39	7776.96	205110.75	5.561	1.223	8.66E04	3.69E-01	3	5	0

Fig 26: Tercer paso Deconvolución

Anexo 6. Instrumentación FESEM

A continuación, aparecen las características concretas del FESEM dónde se realizó el estudio, facilitadas por SAI y en la figura 27 el FESEM.

- Cañón de emisión de electrones por emisión de campo de punta caliente
- Permite observaciones de hasta 0.8nm de resolución espacial
- Voltajes de aceleración entre 0.02 y 30 kV
- Detectores de electrones secundarios y retrodispersados en la cámara y en la columna
- Detector EDS para Análisis de la Energía de los Rayos X dispersados INCA 350 de Oxford Instruments con resolución en energía de 127 eV a 5.9 KeV
- Detector EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) para el registro y análisis de diagramas de Difracción de electrones retrodispersados y mapas de orientación cristalográfica
- Detector STEM
- Detector de cátodo luminiscencia SIGMA de Zeiss
- Modo "Ojo de pez", que permite tener una imagen en el interior de la cámara
- Sistema de control de vacío "Modo silencio" que desconecta la rotatoria periódicamente con el propósito de ahorrar energía y reducir ruido en el laboratorio
- Sistema de compensación de carga por inyección de nitrógeno. Este sistema permite la observación de muestras aislantes sin recubrir utilizando detectores de electrones de alto vacío
- Sistema de limpieza por plasma ("plasma cleaner") y por inyección de oxígeno
- Entorno informático de Oxford, AZTec
- Software ESPRIT DynamicS para simulación de patrones EBSD de alta resolución



Fig 27. FESEM dónde se realizó el estudio

En la figura 28 aparecen las muestras que fueron estudiadas sobre el porta muestras antes de entrar a la zona de análisis del FESEM



Fig 28. Porta muestras FESEM

Anexo 7: Resultados en muestras de filtros de aire mediante FESEM

Anexo 7. 1 Muestra 4

En la figura 29 se observa la muestra 4 x38 aumentos, esto permite observar una imagen general de lo que se puede encontrar en la muestra, y facilita la elección de la zona que se quiere ampliar para analizar. Las manchas blancas que se observan son NaCl como se ha mencionado anteriormente, las muestras están recogidas en una isla, por lo tanto, es normal encontrar sal marina entre los aerosoles del aire. En la figura 30 se observa la ampliación x1000 aumentos de dos partículas de sal, se aprecia entre las dos partículas de sal encontradas algo que no es sal o que es diferente, ya que tiene otra tonalidad de grises, se trata fundamentalmente de Aluminio y Potasio, con un bajo porcentaje de Hierro. En la tabla 18 están recogidos los resultados obtenidos.

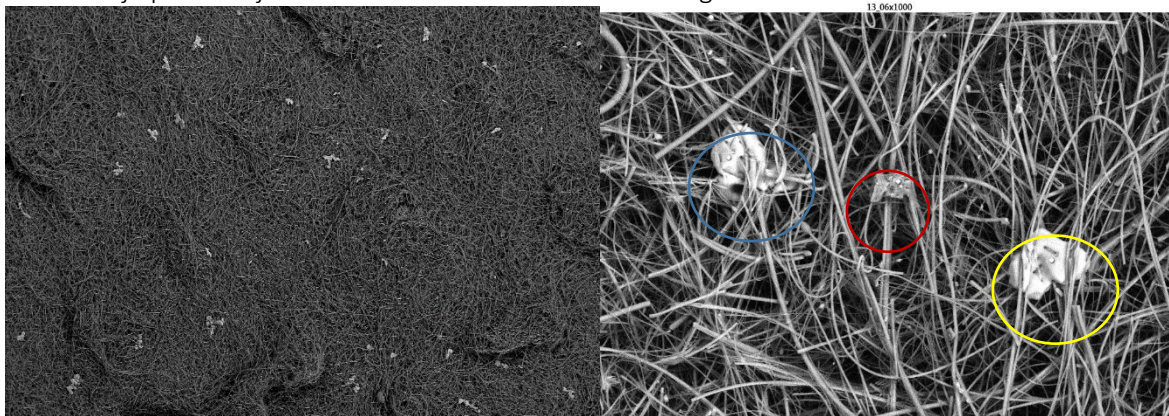


Fig 29: Muestra 4 x38 aumentos.

Fig 30: Muestra 4 x1000 aumentos.

Tabla 18 Resultado FESEM de sal en la Muestra 4 (en %)

Espectro	O	Na	Al	Si	Cl	K	Fe
	1,62	39,81		0,98	57,59		
	0,79	40,2		1,05	57,96		
	39,71	0,51	10,69	34,43		13,88	0,79

Anexo 7. 2 Muestra 3

En la figura 32 observamos la muestra 3 x500 aumentos. En la Tabla 19 están recogidos los resultados obtenidos.

Tabla 19 Resultado FESEM Muestra 3 (en %)

Espectro	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
1	6,45	37,15			3,06			53,33
2	52,79		0,37	0,4	2,2	0,76		0,25
4	48,65	1,54	3,16	1,88	32,23		4,02	0,91
	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn	Pb
1						0	0	0
2		42,04			0,66	0,41	0,12	0
4	1,2	1,54	0,35	0,43	3,64	0	0,17	0,47

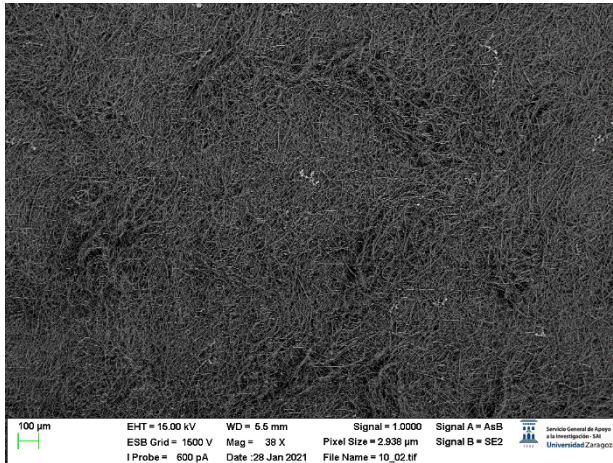


Fig 31: Muestra 3 x38 aumentos.

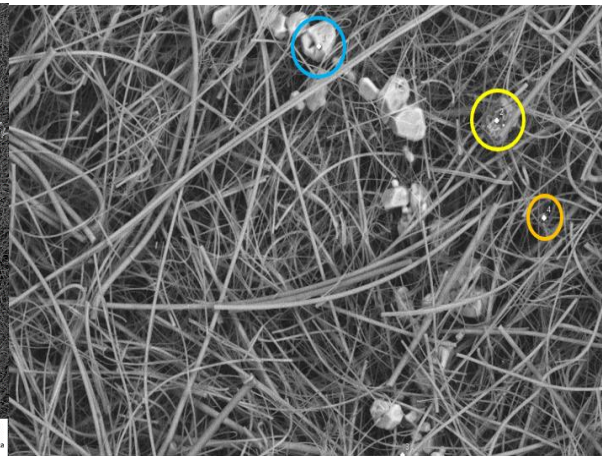


Fig 32: Muestra 3 x500 aumentos.

Anexo 7. 3 Muestra 2

En la figura 34 observamos la muestra 7 a x500 aumentos y en la Tabla 20 están recogidos los resultados de los análisis

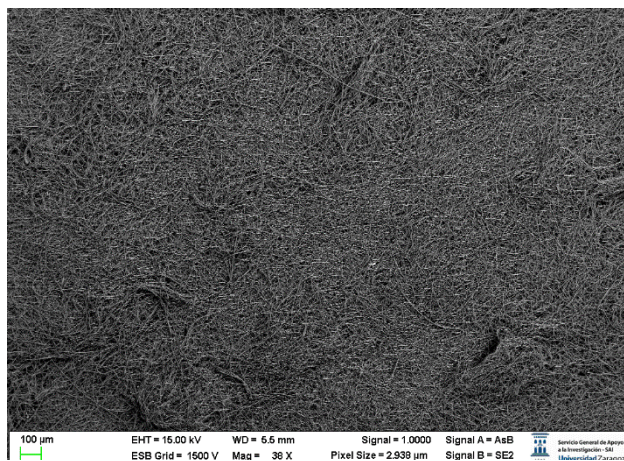


Fig 33: Muestra 2 x38 aumentos.

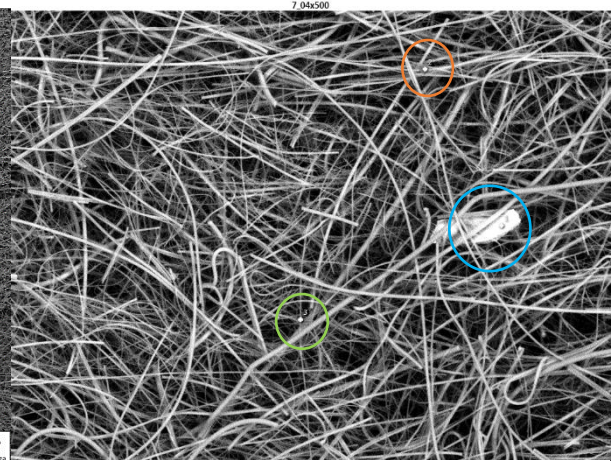


Fig 34: Muestra 2 x500 aumentos.

Tabla 20 Resultados FESEM muestra 2 (en %)

Espectro	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K
	32,1				3,22			
	62,61				37,13			
	57,35	0,39	0,79	2,84	27,22	0,55	0,39	0,53
Espectro	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Pb
			0,75	0,63	62,76	0,33	0	0,22
						0,14	0	0,12
	0,54	7,49			1,85	0,03	0	0,02

Anexo 7. 4 Muestra 1

En la figura 36 se observa la muestra 1 a x500 aumentos y en la Tabla 21 están reogidos los resultados del análisis.

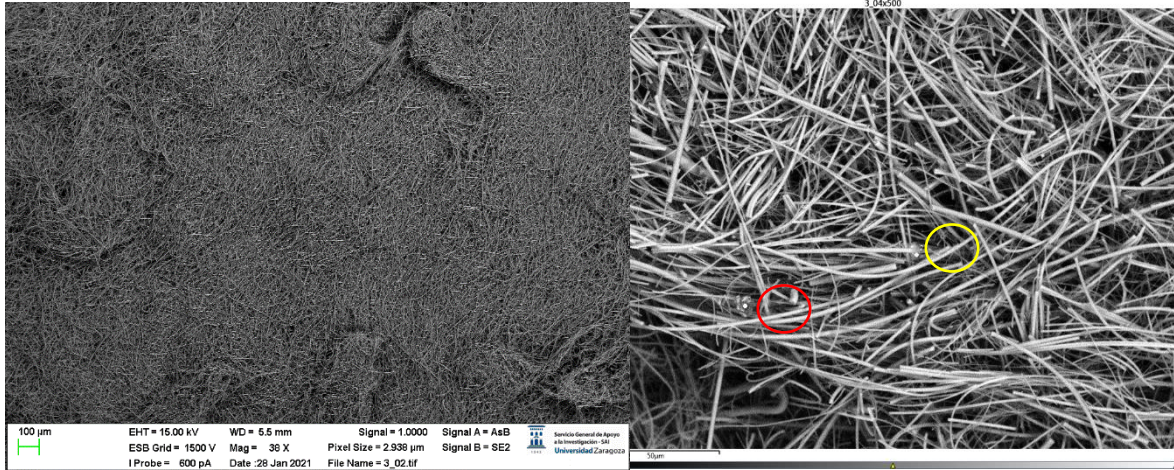


Fig 35: Muestra 3 x38 aumentos.

Fig 36: Muestra 3 x500 aumentos.

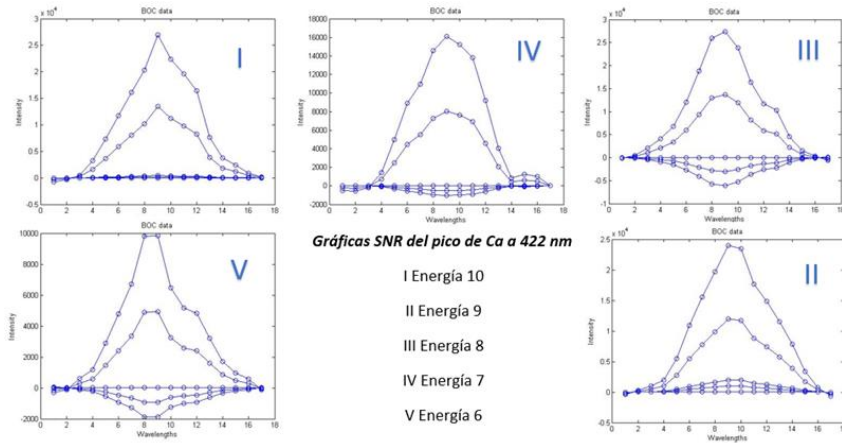
Tabla 21 Resultados FESEM muestra 1 (en %)

Espectro	O	Al	Si	S	Cl	K	Ca
	44,99	1,47	21,49	21,36	0,86	1,42	8,4
	39,51	17,36	43,13				

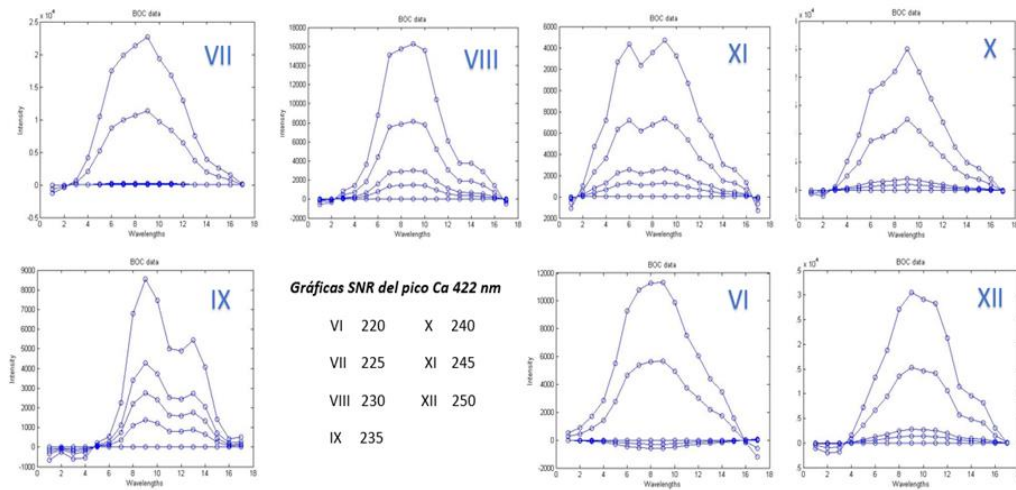
Como se puede observar, tanto en la muestra 2 como en la muestra 1 en x38 aumentos es difícil localizar una zona donde se pueda encontrar muestra, y en las imágenes obtenidas x500 aumentos aparecen muy pocas partículas de muestra. Esto corrobora lo mencionado en el apartado 3 sobre la dificultad de cuantificar en estas muestras.

Anexo 8. Gráficas S/R de los parámetros instrumentales optimizados.

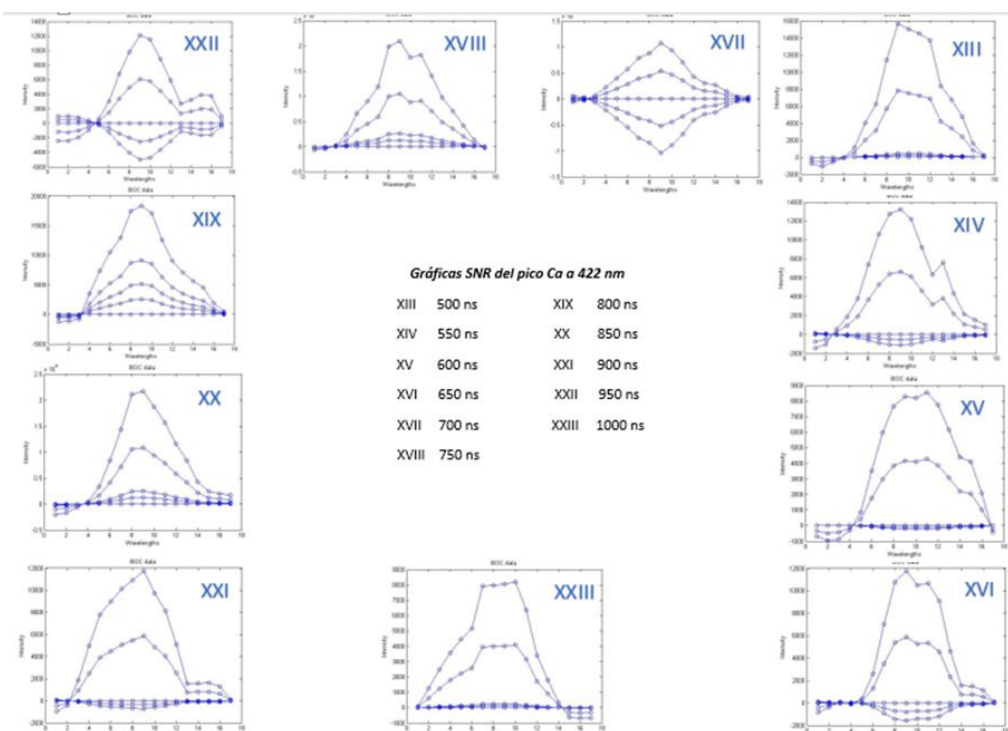
Anexo 8.1 Energía



Anexo 8.2 Ganancia



Anexo 8.3 Tiempo de retraso (o delay)



Anexo 9. Patente método CB-LIBS



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.

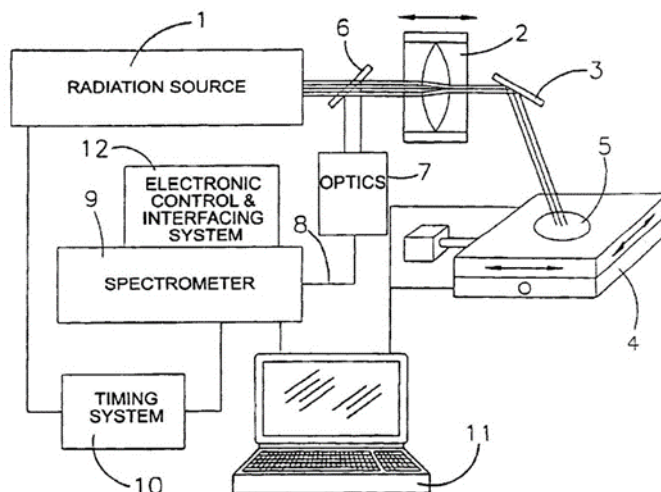
Primary Examiner—F. L. Evans

(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 10. Normas específicas y hoja de compromiso en el laboratorio láser.



Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza



- D./Dña.....con DNI
matriculado en el Grado/Máster/Doctorado de.....en la asignatura
de....., he sido informado(a) y soy conocedor(a) del contenido del documento
"láseres: riesgos en su utilización", he realizado el curso "on line" de *seguridad láser*
facilitado por el laboratorio láser de la Universidad de Zaragoza y me comprometo a
cumplir las normas de trabajo y seguridad que se me indican:

- Avisar al responsable del laboratorio de que se va a utilizar un equipo láser.
- Me comprometo a leer toda la información que se me facilite de seguridad láser.
- Conectar la luz de visualización de funcionamiento láser en la puerta del laboratorio.
- Prestar especial atención al alto voltaje del equipamiento electro-óptico del laboratorio.
- Utilizar siempre gafas especiales dependiendo de la longitud de onda del láser.
- Proteger las manos con guantes especiales.
- Apagar el teléfono cuando se trabaja con el láser.
- Ubicar al láser de manera que el haz no esté a la altura de los ojos.
- Nunca alinear el haz usando el ojo.
- Los blancos donde se dirija el haz deberían ser de un material absorbente de luz, para
prevenir reflexiones.
- No usar cadenas, relojes u objetos que puedan reflejar un haz indeseadamente.
- Consultar a un oftalmólogo si nota que su ojo ve una "imagen fantasma" en la retina.
- Evitar a "curiosos" en la zona de trabajo.

Por lo que firmo la presente en Zaragoza,

Firma de la alumna
Firma del alumno

