



Departamento de  
Química Analítica  
Universidad Zaragoza



# Trabajo Fin de Máster

## CONTROL DE PRODUCTOS INDUSTRIALES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE DESCOMPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER



**Patricia Artze Sánchez**

Director: Jesús Anzano Lacarte

Colaborador: Andrés Cruz Conesa

Facultad de Ciencias

Julio, 2020

## AGRADECIMIENTOS

A Jesús Anzano por darme la oportunidad de realizar este trabajo, enseñarme, aconsejarme, guiarme y permitirme formar parte de tan acogedor grupo de trabajo. Gracias Jesús por tu amabilidad y confianza.

A mi mamá, por ayudarme a estar aquí hoy, sin ella, nada de esto fuera posible.

A mi Senas, por estar y apoyarme en todo momento. Por decirme siempre lo orgulloso que estás, aunque no entiendas del todo la espectroscopía de plasma inducido por láser.

A Andrés Cruz, por su paciencia y toda su ayuda. Por enseñarme y aconsejarme en todo momento.

A mis abuelitos Irma y Julio, y toda mi familia, que, a pesar de estar lejos, siempre pendientes y siempre apoyándome.

Al Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

A todos mis compañeros de laboratorio de láser y mis amig@s.

## Financiación

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**

LIBS	Espectroscopía de descomposición inducida por láser, (laser-Induced breakdown spectroscopy).
LASER	Amplificación de la luz mediante emisión estimulada de radiación, (Light amplification by simulated emission od radiation).
CCD	Dispositivo de transferencia de carga, (coupled charge deviced).
iCCD	CCD con intensificador de imagen, (coupled charge deviced intensified).
Nd:YAG	Neodymium-dopped yttrium aluminium ganet.
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, (field emission Scanning electron microscopy).
CL	Calibración Libre.
LIF	Fluorescencia inducida por láser, (laser induced fluorescence).
XRF	Fluorescencia de Rayos-X, (X-Ray fluorescence).
IRSAC	Referencia interna para la corrección de la autoabsorción, (internal reference for sel-absorption correction).
SA	Coefficiente de autoabsorción, (self-absortion coefficient).
$D_i$	Deseabilidad individual, (individual desirability).
$D_g$	Deseabilidad global, (global desirability).
MQR	Media cuadrática de la regresión.
MQres	Media cuadrática de los residuos.
MQfaj	Media cuadrática de falta de ajuste.
MQep	Media cuadrática de error puro.
PCR	Regresión del componente principal (principal component regression).
PLS	Regresión de mínimos cuadrados parciales (partial least squares regression)
ANN	Regresión de red neural artificial (regression artificial neural network).
SA	Coefficiente de autoabsorción (self-absortion coefficient).
SEM	Microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscope).

### **Lista de Tablas:**

- Tabla 1. Aplicaciones del LIBS-CL a diferentes tipos de muestras sólidas.
- Tabla 2. Experimentos con los valores de las variables examinadas en las muestras de plástico fluorescente.
- Tabla 3. Líneas características de las muestras de plástico fluorescente utilizadas para la optimización.

### **Lista de Figuras:**

- FIGURA 1. Esquema del proceso de descomposición inducido por láser.
- FIGURA 2. Esquema general de un equipo LIBS.
- FIGURA 3. Diseño experimental del sistema LIBS utilizado para la caracterización de productos industriales.
- FIGURA 4. A: Prensa hidráulica empleada para la obtención de las pastillas de polvo de basura electrónica, B: muestras en polvo de basura electrónica.
- FIGURA 5. Cráter y morfología superficial de la muestra de basura electrónica obtenida por SEM.

### **Lista de Anexos:**

- ANEXO 1. Patente del método LIBS-CL.
- ANEXO 2. Reciente publicación de determinación de aluminio y plomo en basura electrónica mediante LIBS realizado en el laboratorio láser de la Universidad de Zaragoza.
- ANEXO 3. Valores de SNR,  $D_i$  y  $D_g$  calculados para las líneas espectrales obtenidas de las muestras de plástico fluorescente.
- ANEXO 4. Matriz X y Matriz Y, empleadas para el cálculo de los coeficientes de regresión.
- ANEXO 5. Normas específicas y hoja de compromiso en el laboratorio láser.
- ANEXO 6. Desarrollo matemático del modelo de corrección de la autoabsorción por el método de referencia interna.
- ANEXO 7. Desarrollo teórico del método de curvas de crecimiento para la corrección del fenómeno de autoabsorción.
- ANEXO 8. Modelos de análisis de regresión multivariante para corregir la autoabsorción: PLS, PCR y ANN.
- ANEXO 9. Desarrollo matemático del método de tres líneas para la corrección de la autoabsorción.

## **Resumen**

La espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) es una técnica analítica cuya aplicabilidad crece rápidamente en una amplia gama de materiales. El método LIBS es empleado a día de hoy en metalurgia, minería, química ambiental, conservación del arte y gracias a su versatilidad puede aplicarse a productos industriales independientemente del estado de la muestra. El LIBS permite obtener el espectro de emisión atómica de una muestra en cuestión, a partir del cual se puede derivar información cualitativa y cuantitativa que posteriormente permite realizar un análisis multielemental. Debido a la dificultad de contar con patrones de muestras sólidas o producirlos, se ha llevado a cabo una metodología denominada Calibración “Libre” (CL), fundamentada en el estudio y relación de parámetros físicos del plasma formado por el impacto del láser con el sólido, con los elementos y especies que lo forman.

En esta tesis se realiza un análisis multielemental de muestras de basura electrónica y plásticos fluorescentes mediante LIBS combinada con CL para el control de estos productos industriales. Además, se realiza una optimización mediante diseño factorial central compuesto para la obtención los espectros óptimos de las muestras, antes de la aplicación de la CL. Gracias a una revisión bibliográfica profunda, se proponen diversos métodos de corrección de la autoabsorción.

# ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1.	FUNDAMENTO DEL LIBS.....	1
1.1.1.	GENERACIÓN DE LOS ESPECTROS.....	2
1.1.2.	INSTRUMENTACIÓN .....	3
1.1.3.	CALIBRACIÓN “LIBRE” .....	5
1.1.4.	MUESTRAS.....	7
1.1.5.	APLICACIONES DE LIBS - CL.....	7
1.2.	LIBS PARA CONTROL DE PRODUCTOS INDUSTRIALES .....	9
1.2.1.	JUSTIFICACIÓN DEL TFM.....	9
1.3.	OBJETIVOS.....	10
2.	EXPERIMENTAL.....	10
2.1.	INSTRUMENTACIÓN .....	10
2.4.	PROCEDIMIENTO.....	12
2.4.1.	OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS INSTRUMENTALES .....	12
2.4.2.	ANÁLISIS DE MUESTRAS DE BASURA ELECTRÓNICA MEDIANTE SEM.....	14
2.4.3.	ANÁLISIS DE MUESTRAS MEDIANTE LIBS-CL.....	14
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	19
3.1.	OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS INSTRUMENTALES .....	19
3.2.	ANÁLISIS DE BASURA ELECTRÓNICA MEDIANTE SEM .....	19
3.3.	ANÁLISIS DE MUESTRAS MEDIANTE LIBS-CL.....	20
4.	CONCLUSIONES .....	21
5.	REFERENCIAS.....	22
6.	ANEXOS .....	26

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. FUNDAMENTO DEL LIBS

La espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) se trata de una técnica analítica sencilla y versátil que analiza la emisión espectral de los plasmas inducidos por láser. Además, permite determinar rápidamente la composición multielemental de una muestra, ya sea gaseosa, líquida o sólida. Los analizadores LIBS están basados en el impacto un láser de alta energía focalizado sobre la superficie de una muestra, que provoca la formación un plasma compuesto por átomos e iones excitados electrónicamente, y medida que estos átomos se desintegran y vuelven a sus estados fundamentales, emiten longitudes de onda características de luz o *huellas exclusivas*. Estas “*huellas*” son distintas para cada elemento, lo que convierte al análisis por LIBS en una herramienta excelente para la caracterización de todo tipo de materiales con escasa o nula necesidad de preparación previa, en tiempo real, in situ o en línea de producción y se aplica mayoritariamente en la identificación, cuantificación y análisis de metales en muestras sólidas y polímeros en la industria del plástico (Lasheras, Bello-Gálvez and Anzano, 2010; Harmon, Russo and Hark, 2013).

El LIBS posee ciertas ventajas y características que la convierten en una técnica analítica atractiva, entre ellas se puede señalar (Harmon, Russo and Hark, 2013; Huber *et al.*, 2014; Jolivet *et al.*, 2019):

- Técnica muy versátil y altamente sensible que puede detectar todos los componentes de todo tipo de muestras (gaseosa, líquida o sólida). Los límites de detección típicos del LIBS están en el rango de  $\mu\text{g/g}$ .
- En comparación con otras técnicas analíticas, el LIBS requiere poca o nula necesidad de pre-tratamiento de la muestra.
- Puede emplearse en tiempo real, en la línea de control de procesos, en el campo e *in situ* ya sea en áreas ambientales, mineralógicas, arqueológicas, etc.
- No requiere grandes cantidades de muestra, ya que el plasma se forma sobre un área espacial limitada de aproximadamente 10 a 100 micras, por lo que basta con una pequeña porción de material para el análisis.
- Obtención instantánea del espectro, por lo puede ser utilizada para análisis de muestras en tiempo real.

- LIBS se considera una técnica no-destruktiva debido a las cantidades tan pequeñas que son extraídas ( $\mu\text{g}$ ) para la formación del plasma.
- Técnica altamente dinámica, que permite el análisis de elementos mayoritarios y en concentraciones traza con un único pulso láser, con alta resolución lateral y en profundidad (5 – 100  $\mu\text{m}$ ), con capacidad de realizar análisis mínimamente destructivos (ng de material con cada pulso).
- Sencilla implementación para colaborar con otras técnicas, como Laser Induced Fluorescence (LIF), X-Ray Fluorescence (XRF), Raman o Spectral Imaging, entre otras.
- La instrumentación barata en comparación con otras técnicas analíticas.

### 1.1.1. GENERACIÓN DE LOS ESPECTROS

El haz del láser se focaliza hacia la muestra, donde impacta ablacionando una pequeña porción del material. El término ablación láser se refiere al proceso de remoción de material desde una superficie sólida cuando la misma es irradiada con un haz láser de adecuada irradiación (Cui, 2015). Este material se desprende y se vaporiza violentamente, se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos y estos se excitan e ionizan formando un plasma, como consecuencia aparece un cráter en la superficie del sólido. El plasma generado tiene una vida muy corta de apenas unos  $\mu\text{s}$  y una elevada temperatura (alrededor de los 10000K) por acción de la alta energía del láser. En primera instancia, el plasma posee una elevada temperatura y densidad electrónica, así como muchas especies ionizadas y excitadas, lo que permite la emisión continua de luz. Pasado un corto período de tiempo, el plasma se enfría y pueden distinguirse las líneas de emisión de los distintos componentes de la muestra. Finalmente, el plasma colapsa por fenómenos de autoabsorción y de colisiones y recombinaciones entre especies.

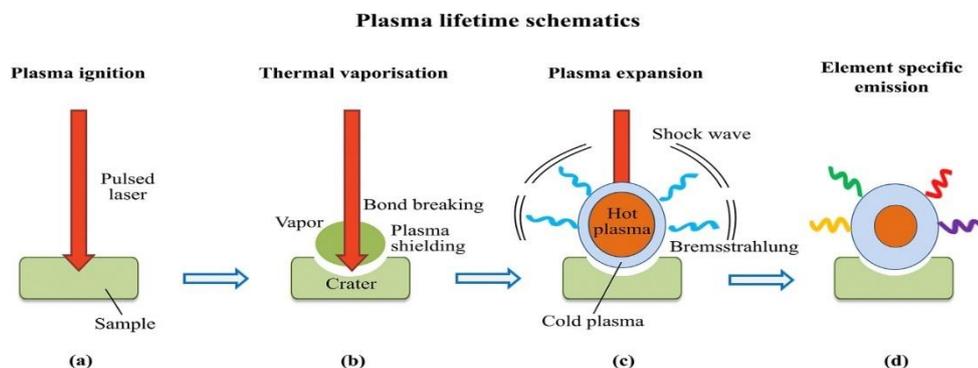


FIGURA 1. Esquema del proceso de descomposición inducido por láser.

El haz láser concebido por un láser de estado sólido, concretamente de Nd: YAG, es guiado hasta la muestra a través de un procedimiento de focalización. La luz que emite el plasma es cosechada por un sistema recolector de luz (fibra óptica) y transferida a un espectrógrafo, el cual tiene acoplado un detector (CCD o iCCD), que mide la intensidad de la luz a distintas longitudes de onda. Dicha intensidad será proporcional a la concentración de los diferentes componentes en la muestra, de tal manera queda conformado el espectro de emisión, cuya ventana espectral suele situarse de 200 a 1000 nm (Lacarte and Bello-gálvez, 2010).

### 1.1.2. INSTRUMENTACIÓN

La instrumentación manejada en un sistema LIBS está compuesta por una fuente de excitación; un medio de recolección de la luz, un sistema de análisis de la radiación emitida y un sistema de detección de la luz (Harmon, Russo and Hark, 2013).

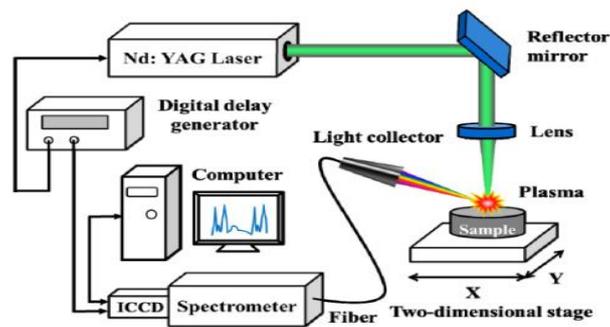


FIGURA 2. Esquema del equipo LIBS.

Las fuentes de excitación más empleadas en LIBS y en aplicaciones de ablación láser, son los láseres de pulsos cortos. Dentro de esta categoría, los más relevantes son los de medio activo de estado sólido Nd: YAG, que generan pulsos de alta energía cuya duración es del orden de los nanosegundos. El láser de Nd: YAG es un sistema de cuatro niveles cuyas características principales son su mayor potencia, conversión eficiente de frecuencias, generación de pulsos cortos y su capacidad de transmitir la radiación mediante fibra óptica (Lacarte and Bello-gálvez, 2010). El láser de estado sólido Nd: YAG es aplicado en diversos campos, como la medicina y el procesamiento de metales (Ikesue, 2002). Este láser está compuesto por un ion de neodimio recluido en un cristal de granate de aluminio e itrio ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), que emite radiación a la longitud de onda característica de 1064 nm con un pulso de aproximadamente 8 ns de duración. Este cristal es un material rígido y quebradizo con cualidades ópticas, mecánicas y térmicas adecuadas para conseguir un haz láser de alta calidad a temperatura ambiente

(Lu *et al.*, 2000; Nicolodelli *et al.*, 2019). El fenómeno de ablación es una explosión que se forma cuando, sobre cualquier superficie impacta un haz láser de irradiancia superior a  $10^9 \text{W/cm}^2$ . El tiempo de duración de este pulso láser es del orden de los nanosegundos. Antes de que el material superficial se neovaporarice (vaporización y atomización), la presión y temperatura del material de las subcapas se eleva hasta valores críticos, lo que provoca la explosión de la superficie, y al cabo de un corto tiempo, disminuye la temperatura y se enfría el material, permitiendo que las líneas de emisión atómica que distinguen de los elementos presentes en las muestras sean observables (Giakoumaki, Melessanaki and Anglos, 2007).

La óptica de recolección consiste en lentes y espejos que recogen la luz emitida por el micro plasma y la enfocan directamente en la entrada de una fibra óptica o en la ranura de entrada del espectrómetro (Markiewicz-Keszycka *et al.*, 2017). Para el análisis de la luz recolectada se emplean un espectrógrafo y un detector. El espectrógrafo separa la luz entrante en un espectro de frecuencia y el detector mide la intensidad de las diferentes frecuencias de la radiación electromagnética (Rakovský *et al.*, 2014). La capacidad de detección multielemental que ofrece la técnica LIBS exige un espectrógrafo con una amplia cobertura espectral.

Existen diversos tipos de espectrofotómetros y su elección depende de los requerimientos del estudio y economía disponible. Un espectrofotómetro empleado puede ser un monocromador convencional, como es el caso del Czerny-Turner. Dichos monocromadores son instrumentos beneficiosos para LIBS, debido a sus configuraciones de rejilla flexibles, además de que proporcionan alta resolución, pero solo en un rango espectral limitado que cubre 20 nm. Por lo tanto, para realizar el análisis de varios elementos, se deben aplicar muchas mediciones láser (Taschuk *et al.*, 2008; Markiewicz-Keszycka *et al.*, 2017). El espectrofotómetro más empleado es un policromador de tipo Echelle. Este es un equipo muy versátil debido a su amplia región espectral, generalmente de 200 nm a 1100 nm (Nicolodelli *et al.*, 2019), y puede combinarse con detectores CCD e ICCD. El espectrómetro Echelle facilita un análisis multielemental, que es más rápido que el que se puede obtener con el espectrómetro Czerny-Turner más convencional (Fichet *et al.*, 2003). Para la detección de la luz emitida se han manipulado diversos sistemas de detección de luz, entre ellos fotomultiplicadores, diodos, entre otros. Sin embargo actualmente, casi todos los sistemas LIBS, tanto los desarrollados en laboratorio como los comerciales, utilizan

dispositivos CCD o iCCD (Hahn and Omenetto, 2012). Los CCD son dispositivos microelectrónicos que son detectores de fotoelectrones altamente sensibles utilizados para imágenes digitales. Consisten en muchos sitios de recolección sensibles a la luz, conocidos como píxeles. Los fotoelectrones producidos como resultado de un disparo láser son recogidos por los píxeles y convertidos en electrones, cuyo número es directamente proporcional a la intensidad. Un avance reciente en términos de detectores utilizados en LIBS es la introducción de iCCD, que es un CCD con un intensificador de placa multicanal conectado. Cuando la luz golpea el fotocátodo en la parte frontal de la placa multicanal, se convierte en electrones, que luego se multiplican y golpean una pantalla de fósforo para producir fotones, que a su vez son detectados por el CCD (Thakur and Singh, 2007). La intensidad de la luz en función de la longitud de onda se registra en una computadora y se analiza con el software apropiado. El producto final de la salida del espectrómetro se muestra como un espectro (Markiewicz-Keszycka *et al.*, 2017). Un espectrofotómetro Echelle acoplado a un detector iCCD puede proporcionar una alta resolución, amplio rango espectral y alta sensibilidad en la determinación (Mohamed, 2008).

### 1.1.3. CALIBRACIÓN “LIBRE”

A pesar de todas las ventajas que hacen a LIBS una herramienta interesante, la calibración en esta técnica continúa siendo un desafío. En el análisis de LIBS, una fracción de muestra se analiza integralmente, por lo que la matriz puede influir en los fenómenos de emisión atómica del analito y, en consecuencia, las señales analíticas (Babos *et al.*, 2019). Para un análisis cuantitativo valioso de elementos menores o trazas, LIBS requiere estándares, curvas de calibración, etc. Sin embargo, para muestras sólidas existe la dificultad de no encontrar estándares de matriz coincidentes, ya que el carácter del plasma que se genera en cada caso depende de diversos factores, como pueden ser las características específicas y operacionales del láser, la distancia entre el láser y la muestra, la atmósfera en donde se forma el plasma y la naturaleza del material ablacionado. Esta problemática del LIBS se denomina efecto matriz. Este efecto implica el mecanismo de ablación, la producción de electrones libres y la absorción del pulso láser por el plasma (Tognoni *et al.*, 2010).

Como solución a esta limitación se desarrolló un método llamado “Calibración Libre” (CL), basado en la medida de los parámetros físicos del plasma y en las características de las señales presentes en los espectros para obtener la composición de la muestra. Este

método determina la concentración de elementos mediante el uso de modelos matemáticos que describen la emisión de plasma, sin requerir curvas de calibración y muestras de referencia. Una ventaja relevante de su aplicación, es la obtención de toda la información a partir de los espectros de la muestra (Sun and Yu, 2009).

Para poder emplear el método de CL en LIBS deben realizarse ciertas consideraciones (Tognoni *et al.*, 2010):

- a) La composición plasmática es representativa de la composición original de la muestra, es decir, la ablación con láser es estequiométrica y el material extirpado de la muestra también se atomiza estequiométricamente.
- b) El plasma está en equilibrio termodinámico local (LTE) en la ventana de observación temporal y espacial. Si el plasma se encuentra en LTE los niveles excitados se pueblan de acuerdo con la distribución de Boltzmann y los estados de ionización se pueblan de acuerdo con la ecuación de equilibrio de Saha-Boltzmann, esto permite calcular la composición de la muestra a partir de la temperatura, la densidad electrónica y las intensidades de las líneas de emisión de cada elemento.
- c) Las líneas espectrales incluidas en el cálculo son ópticamente delgadas.

CF-LIBS es una herramienta poderosa para la cuantificación de elementos bajo las condiciones cuando se cumplen los supuestos necesarios, sin embargo, a menudo esta técnica se ve afectada por el efecto de autoabsorción. Cuando el plasma no es perfectamente homogéneo, la luz emitida de las partes interiores del plasma, más calientes, puede viajar a las zonas exteriores, más frías y ser absorbida por el mismo tipo de átomos y moléculas que la han emitido, lo que provoca que la intensidad de las líneas espectrales sea menor que su valor teórico y al ancho de las bandas sea mayor. Como consecuencia, la precisión de los resultados cuantitativos del método LIBS-CL puede ser alterada, obteniendo valores erróneos al determinar la temperatura del plasma y la composición de la muestra (Rezaei, 2016). Para corregir este efecto, se han desarrollado diversos procedimientos, por ejemplo, método de referencia interna (IRSAC), curva de crecimiento, ecuación teórica simple, método de tres líneas, etc. En este trabajo se proponen algunos de estos métodos correctivos para el efecto de la autoabsorción, que pueden lograr buenos resultados para muestras de basura electrónica y plástico fluorescente (Sun and Yu, 2009; Tognoni *et al.*, 2010).

#### 1.1.4. MUESTRAS

##### Muestra de plástico fluorescente

Durante décadas se han realizado estudios sobre la obtención de materiales luminiscentes debido al amplio número de aplicaciones que demandan estos productos. Estos materiales se emplean mayormente en pinturas, tintas, textiles, relojes, señalización de seguridad pública, entre otras. Aplicada a señalización, da como resultado elementos capaces de permanecer iluminados en situaciones en las que no es hay visibilidad normal, ya sea en situaciones de emergencia, cortes eléctricos, evacuaciones, etc. El plástico, a rasgos generales, es un contaminante común del medio ambiente debido a su alta persistencia y acumulación, por lo que siempre se recomienda el reciclaje y reutilización. Debido a las características de los plásticos fluorescentes, requieren una previa caracterización para una posterior valorización. El empleo de LIBS para realizar la caracterización de este tipo de muestras, permite un análisis multielemental sencillo, rápido y no destructivo.

##### Muestra de basura electrónica

A día de hoy, el uso de dispositivos tecnológicos es imprescindible, siendo cada vez más sofisticados, lo que provoca que, con el transcurso de los años, muchos de estos objetos queden obsoletos y en desuso, lo que genera una importante cantidad de residuos eléctricos y electrónicos. Este tipo de residuo es de gran interés, debido a la alta concentración de metales que pueden ser de gran interés económico, potencial efecto sobre el medio ambiente, reciclaje y reutilización. El contenido de metales puede variar en función del tipo de dispositivo, algunos de ellos con contenido de metales potencialmente tóxicos como el Pb, lo que hace particularmente interesante y de alto valor económico y medioambiental, la caracterización y cuantificación de estos residuos, para su posterior valoración. La caracterización mediante LIBS de este tipo de muestra sobresale con respecto a otras técnicas, debido a la difícil preparación previa de la muestra antes del análisis debido a la compleja composición que posee.

#### 1.1.5. APLICACIONES DE LIBS - CL

La combinación de la técnica LIBS con CL tiene permite el análisis multielemental de todos los componentes de una muestra y aún por encima del límite de cuantificación son detectados y pueden ser cuantificados. Una ventaja de LIBS-CL es no tener que utilizar patrones ni material de referencia, por lo que puede utilizarse satisfactoriamente en análisis de campo y on-line, como podría ser en el control de procesos o productos. Esta

técnica se ha aplicado al análisis de espectros que cubren el rango espectral cercano a UV-visible-cercano a IR. El uso de un espectrofotómetro Echelle como sistema de resolución espectral permite ahorrar tiempo de medición, ya que se adquiere un espectro de banda ancha en una sola ejecución. El análisis LIBS-CL se ha aplicado a materiales sólidos mayormente (Tognoni *et al.*, 2010). En la tabla 1 se recogen algunas de las aplicaciones de esta técnica mencionadas anteriormente para distintos tipos de muestras:

Tabla 1. Aplicaciones del LIBS-CL a diferentes tipos de muestras sólidas.

Muestra	Fuente de excitación	Espectrómetro y detector	Referencia
Pastillas para farmacia	Nd: YAG 532 nm	Espectrógrafo Echelle e ICCD, rango espectral 200 – 975 nm	(Anzano <i>et al.</i> , 2009)
Vidrios	Nd: YAG 266 nm	Espectrógrafo Echelle e ICCD.	(Gerhard <i>et al.</i> , 2014)
Cenizas industriales	Nd: YAG 1064 nm	Espectrógrafo Echelle y CCD, rango espectral 220 – 800 nm.	(Zhang <i>et al.</i> , 2015)
Cabello humano	Nd: YAG 1064 nm	Espectrógrafo Echelle e ICCD, rango espectral 200 – 900 nm.	(Corsi <i>et al.</i> , 2003)
Esqueletos de coral	Nd: YAG 532 nm	Ocean Optics LIBS 2000 – 7, rango espectral 200 – 980 nm.	(Pandhija and Rai, 2009)
Meteoritos	Nd: YAG 532 nm	Espectrógrafo de rejilla e ICCD	(De Giacomo <i>et al.</i> , 2007)
Suelos y rocas	Nd: YAG 1064 nm	Espectrógrafo Echelle e ICCD, rango espectral 280 – 1000 nm.	(Sallé <i>et al.</i> , 2006)
Artefactos arqueológicos de cobre	Nd: YAG 1064 nm	Espectrómetro de rejilla e ICCD, rango espectral 220 – 700 nm.	(Herrera <i>et al.</i> , 2009)
Aleaciones de aluminio	Nd: YAG 1064 nm	Espectrógrafo Echelle e ICCD, rango espectral 230 – 900 nm.	(Tognoni <i>et al.</i> , 2007)
		Espectrómetro de rejilla e ICCD, rango espectral 200 – 800 nm.	(Lednev and Pershin, 2008)
Aleaciones de acero y hierro	Nd: YAG 1064 nm	Ocean Optics LIBS 2500-7, rango espectral 200 – 980 nm.	(Sun and Yu, 2009)
		Espectrógrafo Echelle e ICCD, rango espectral 200 – 1100 nm.	(Bulajic <i>et al.</i> , 2002)
Aleaciones preciosas para joyería	Nd: YAG 355 nm	Espectrógrafo Echelle e ICCD, rango espectral 200 – 900 nm.	(Corsi <i>et al.</i> , 2001)
	Láser de rubí 694 nm	Espectrómetro y CCD.	(Bel’Kov <i>et al.</i> , 2005)

## 1.2.LIBS PARA CONTROL DE PRODUCTOS INDUSTRIALES

El aseguramiento de la calidad de los productos industriales ya sea sobre la línea de producción o el control de calidad de productos, mejora la eficiencia y competitividad de cualquier industria, independientemente de su rama de producción. LIBS puede realizar análisis simultáneos de elementos múltiples de sustancias sólidas, líquidas y gaseosas, con escasa preparación y procesamiento de muestras, sin producción de desechos contaminantes y con un costo relativamente bajo en comparación con técnicas tradicionales, lo que convierte esta técnica en una herramienta útil en el control de procesos y productos industriales (Noll *et al.*, 2014).

El análisis químico en línea de procesos y productos se considera el caso de aplicación industrial más importante para LIBS. Se han desarrollado diferentes dispositivos para diversas aplicaciones industriales, por ejemplo: dispositivos para el análisis de muestras de control de procesos metálicos con capas de escala, análisis in situ de muestras de escoria en metalurgia secundaria, identificación de alta velocidad de chatarra de aluminio, detección de mezcla de accesorios de tubería, entre otros (Noll *et al.*, 2008), el análisis on-line de fertilizantes de potasio (Groisman and Gaft, 2010), cuantificación de Mn y Si en muestras de acero (Sun *et al.*, 2011), control del proceso de recuperación y reciclaje de metales preciosos (Legnaioli *et al.*, 2012). LIBS también es ampliamente empleado en la industria alimentaria, para determinar adulteraciones y análisis de nutrientes o específicos (Markiewicz-Keszycka *et al.*, 2017), la clasificación de vino tinto (Moncayo *et al.*, 2016), y combinada con CL utiliza para el control de calidad de suplementos alimenticios (Agrawal *et al.*, 2011), etc.

### 1.2.1. JUSTIFICACIÓN DEL TFM

Por todas las características y ventajas descritas anteriormente del LIBS, esta técnica puede ser muy beneficiosa para el control de procesos y productos industriales, ya sea en la propia línea de producción, en el control de calidad del producto terminado y de la materia prima, en el análisis de residuos, etc. LIBS ha dado un gran paso adelante en los últimos años al pasar del laboratorio al campo industrial, sin embargo, aún quedan desafíos en términos de efectos de matriz, pre-procesamiento espectral, calibración de modelos y desarrollo de instrumentos. Se han desarrollado procedimientos para mejorar estas dificultades, por ejemplo, la CL para corregir el efecto matriz (Sun and Yu, 2009; Tognoni *et al.*, 2010), método que es empleado en esta tesis para el control de productos

industriales, y diferentes tipos de procedimientos para la corrección del fenómeno de autoabsorción.

### 1.3.OBJETIVOS

- a) Realizar una profunda búsqueda bibliográfica, empleando bases de datos relevantes, sobre espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIBS), Calibración Libre (CL) y la aplicación de estas técnicas en la caracterización de productos industriales como son la basura electrónica y plásticos fluorescentes.
- b) Emplear la instrumentación LIBS. Dominar sus fundamentos, ventajas e inconvenientes. Hacer uso de la CL y dominar su metodología de trabajo.
- c) Optimizar los parámetros instrumentales operados en LIBS mediante diseño factorial: la energía láser, el tiempo de retraso y el tiempo de medida.
- d) Emplear la CL para la caracterización de basura electrónica y plásticos fluorescentes.
- e) Realizar una exhaustiva revisión bibliográfica sobre los diferentes procedimientos para corregir el fenómeno de autoabsorción.
- f) Proponer métodos de corrección de la autoabsorción adecuados a las muestras en cuestión y condiciones de trabajo.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1.INSTRUMENTACIÓN

La instrumentación empleada se basa en un láser en estado sólido Nd: YAG Q-switched (BrilliantQuantel Ultra CFR) que emite a una longitud de onda de 1064 nm con una energía hasta 50 mJ y persistencia de pulso de 8 ns. El portamuestras se colocó 7 cm por debajo del lente focal dentro de la cámara de muestras, metodología empleada para todos los análisis. El haz de luz emitido por el plasma se atrapa con una fibra óptica conectada a un espectrógrafo, específicamente Echelle (Andor Mechelle ME5000, 195 mm distancia focal, F/7, I/AI 5000). Dicho espectrógrafo está acoplado a un detector iCCD (Andor iStar DH734, 1024 × 1024 pixeles 13,6 × 13,6 μm<sup>2</sup> por pixel, 18 mm de diámetro de intensificador). Para alinear la fibra óptica se manejó un puntero láser y para la calibración del detector se empleó una lámpara de argón-mercurio (Ocean Optics, HG-1, Hg-Ar lines 253-922 nm). En la Figura 3 se describe la instrumentación manejada en este trabajo.

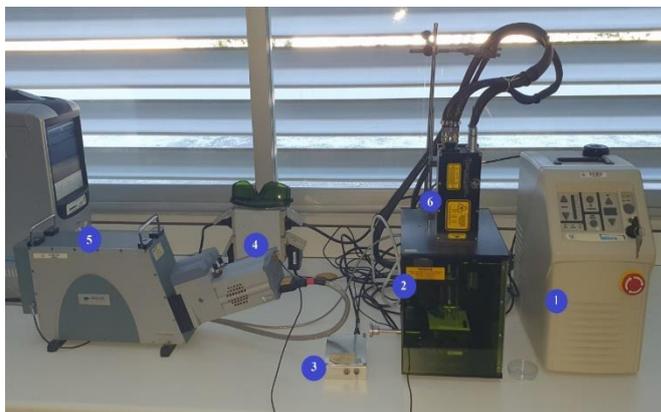


FIGURA 3. Montaje de instrumentación LIBS: (1) Sistema de bombeo del láser, (2) Cámara de muestras, (3) Gatillo, (4) Detector iCCD, (5) Espectrómetro Echelle, (6) Láser Nd:YAG.

## 2.2.MUESTRAS

Las muestras de basura electrónica consistían en un polvo fino derivado de computadoras de escritorio en São Carlos, un estado de São Paulo, Brasil, las cuales se molieron en un molino de cuchillas para obtener muestras homogéneas y representativas. Para obtener una muestra estable, se realizó un paso previo a la introducción en el portamuestras. Se empleó una prensa hidráulica para compactar y formar pastillas de polvo de basura electrónica.

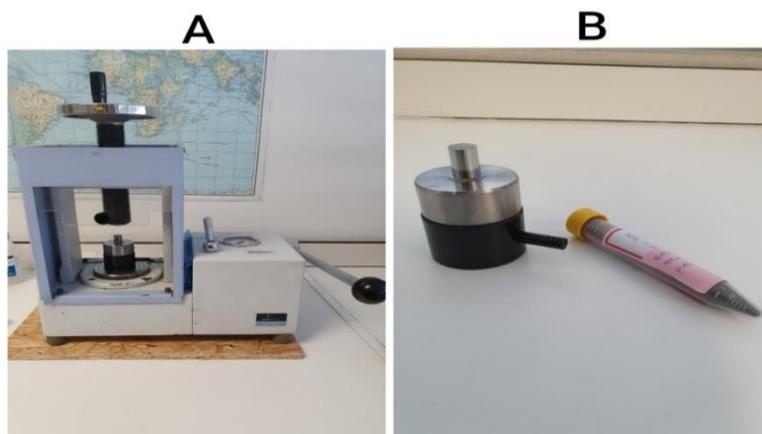


FIGURA 4. A: Prensa hidráulica empleada para la obtención de las pastillas de polvo de basura electrónica, B: muestras en polvo de basura electrónica.

Las muestras de plástico fluorescente fueron facilitadas por el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza, posteriormente cortadas a un tamaño adecuado para poder ser introducidas en el portamuestras.

## 2.3.SOFTWARE

- a) *Andor MCD Software* env.4.1.0.0 para controlar el detector y los parámetros instrumentales y obtener los espectros.

- b) *Origin Pro 9.0* de Origin Labs para tratamiento de espectros.
- c) *LIBS ++* de ARWAN technology para realizar la Calibración “Libre”
- d) *MATLAB 2010* para el tratamiento de datos durante la optimización y para normalizar los espectros antes de la Calibración “Libre”
- e) *Excel 2010* de Microsoft.
- f) Base de datos de Líneas Atómicas Espectrales del National Institute of Standards and Technology (NIST).

## 2.4.PROCEDIMIENTO

### 2.4.1. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS INSTRUMENTALES

Los parámetros instrumentales de LIBS fueron optimizados para obtener una alta relación señal ruido (SNR) de todas las líneas de emisión monitoreadas. Para optimizar estos parámetros, se estudiaron la energía del pulso, el tiempo de retraso de lectura y el tiempo de acumulación. Se realizó un diseño factorial central compuesto para obtener los valores óptimos de trabajo. Este diseño está basado en tres variables y dos niveles (Pereira Filho, 2015), como se describe en la Tabla 2.

Tabla 2. Experimentos con los valores reales y normalizados de las variables a examinar en las muestras de plástico fluorescente.

Experimento	Delay time (ns)		gate width (ns)		Energy (mJ)	
	Real	Normalizado	Real	Normalizado	Real	Normalizado
1	500	-1	1000	-1	9	1
2	500	-1	1000	-1	8	-1
3	500	-1	3000	1	9	1
4	500	-1	3000	1	8	-1
5	1000	1	1000	-1	9	1
6	1000	1	1000	-1	8	-1
7	1000	1	3000	1	9	1
8	1000	1	3000	1	8	-1
9	750	0	2000	0	8,5	0
10	750	0	2000	0	8,5	0
11	750	0	2000	0	8,5	0
12	750	0	2000	0	8,5	0
13	750	0	2000	0	8,5	0
14	330	-1,68	2000	0	8,5	0
15	1170	1,68	2000	0	8,5	0
16	750	0	320	-1,68	8,5	0
17	750	0	3680	1,68	8,5	0
18	750	0	2000	0	7,66	-1,68
19	750	0	2000	0	9,34	1,68

Los experimentos del 1 al 8 constituyen el diseño factorial completo (diseño factorial 2), con valores normalizados de las variables entre 1 y -1. Los experimentos del 9 al 13 corresponden a las réplicas del punto central. Los valores para estas variables, son el promedio de los valores correspondientes a las variables en los experimentos del 1 al 8 y se normalizan en 0. Los experimentos del 14 al 19 constituyen los puntos estrella y el valor para la normalización de estas variables se describe en la ecuación siguiente (Pereira Filho, 2015):

$$X_n = \frac{y_{est} - y_{cen}}{\frac{y_{max} - y_{min}}{2}} \quad [1]$$

Los experimentos no requerían orden lógico, por lo que fueron realizados de manera aleatoria. La respuesta que se evalúa en la optimización, es la relación señal ruido (SNR) que brinda cada experimento para determinados picos de los elementos característicos. En la siguiente tabla se muestran las líneas más características de los plásticos fluorescentes empleadas para la optimización.

Tabla 3. Líneas características de las muestras de plástico fluorescente utilizadas para la optimización.

Elemento	$\lambda$ (nm)	Píxel
Sr I	496.22	14606
Sr II	430.5	12312
Al I	396.15	10960
Si I	288.15	5723
Fe II	261.18	4083
C I	247.8	3209
Eu I	460.6	13408

La relación señal-fondo (SNR) se calculó con una rutina del programa MATLAB. Para ello, se tomaron dos espectros (réplicas), cada uno de ellos como resultado de la acumulación de 10 disparos y se promediaron. En cada experimento, se calculó el valor de deseabilidad individual mediante un enfoque matemático basado en las funciones deseables aplicadas para la optimización de los parámetros experimentales. Esta metodología primeramente convierte cada respuesta en un valor de deseabilidad individual ( $D_i$ ) que oscila entre  $0 \leq D_i \leq 1$ . Para un valor de  $D_i = 1$  se corresponde con una respuesta óptima y un valor de  $D_i = 0$  representa una respuesta menos deseada (Babos *et al.*, 2019). Para calcular la deseabilidad individual se emplea la ecuación 2:

$$D_i = \frac{y-L}{T-L} \quad [2]$$

Donde:

y: respuesta para la normalización bajo estudio,

L: menor respuesta entre las ocho normalizaciones,

T: mayor respuesta entre las ocho normalizaciones.

Posteriormente, se calcula la deseabilidad global  $D_g$ , cuyo valor numérico corresponde a la media aritmética de las  $D_i$  adquiridas para cada señal. Los experimentos con valor de  $D_g$  más alta, corresponderá a los parámetros de operación óptimos para realizar el análisis. Con los valores de  $D_g$  se compone la matriz de respuestas (Y), y con los datos de la Tabla 2 la matriz de las X, que servirán para construir un modelo de regresión que permitiría predecir los valores de las respuestas, a partir de las condiciones: tiempo de retraso, tiempo de medida y energía. Este modelo de regresión se sustenta en una serie de coeficientes. En este caso habrá 10 coeficientes, el primero es la constante de intercepto, los tres siguientes corresponden al efecto de cada variable sobre la señal y los últimos seis al efecto de las interacciones entre las variables. Los coeficientes se engloban en un vector b que se obtiene con la ecuación 3.

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad [3]$$

#### 2.4.2. ANÁLISIS DE MUESTRAS DE BASURA ELECTRÓNICA MEDIANTE SEM

(Babos *et al.*, 2020) empleó la microscopía electrónica de barrido (SEM) para adquirir información sobre la morfología de muestras de basura electrónica, realizado en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza. En este TFM se emplea la misma muestra de basura electrónica que en el estudio citado, ya que dicha investigación se llevó a cabo en nuestro laboratorio, por lo que los resultados obtenidos en dicha referencia fueron empleados para el desarrollo de esta tesis.

#### 2.4.3. ANÁLISIS DE MUESTRAS MEDIANTE LIBS-CL

##### Obtención de los espectros de las muestras:

Después de la optimización de los parámetros instrumentales, la fibra óptica se dispone en la posición apropiada y se realiza la medida de las muestras con los parámetros optimizados y se obtienen los espectros finales para la cuantificación de los elementos

mediante CL. Se emplearon un único tipo de muestra tanto para plástico fluorescente como para basura electrónica. Para cada muestra se realizaron 20 disparos, obteniendo un espectro por cada disparo.

#### Corrección de la longitud de onda a la que aparecen las señales:

Antes del análisis de espectros, se realizó una corrección de la longitud correspondiente a las señales obtenidas, generalmente se produce un desplazamiento mínimo de los picos en relación a las líneas espectrales descritas en las bases de datos. La corrección del desplazamiento se realiza ordenando al software que una señal identificada para un elemento con una determinada longitud de onda en el espectro debería tener la longitud que le corresponde según el NIST, desplazando todo el espectro en base a esa diferencia. En este TFM, para los espectros de la muestra de plástico fluorescente, se realizó con la línea del Si. En el espectro originalmente se sitúa a 288,11 nm y en la base de datos del NIST se encuentra a 288,158 nm, por lo tanto, todas las señales del espectro se desplazan 0,048 nm hacia la derecha.

#### Identificación de líneas:

El objetivo es identificar el mayor número de líneas características del máximo de elementos posibles, incluyendo las líneas de transición de los elementos ionizados y los elementos en su estado fundamental. En esta etapa es fundamental el carácter decisivo y la búsqueda bibliográfica para asignar el elemento correcto a las líneas espectrales, debido a que la longitud de onda obtenida experimentalmente, no suele coincidir con exactitud a las que aparecen en las bases de datos y se obtienen muchos posibles elementos para cada señal con longitudes de onda con valores cercanos afines.

La correcta elección de las líneas características es fundamental. La inclusión de líneas autoabsorbidas en el gráfico de Boltzmann conduce a una sobreestimación de la temperatura del plasma y a la subestimación de la intercepción (y, por lo tanto, de la concentración) de las especies más abundantes, con consecuencias sobre la evaluación de la composición global de la muestra (Tognoni *et al.*, 2010).

#### Integración de señales:

Se calcula el área de cada señal, que será la intensidad que aparece en la representación de Saha-Boltzmann, y el ancho de cada una. El software utilizado, con la identificación de la línea espectral específica, proporciona el resto de parámetros necesarios para la

representación: la probabilidad de la transición ( $A_{ki}$ ), la energía del estado superior de la transición ( $E_{ki}$ ) y la degenerancia ( $g_{ki}$ ).

#### Cálculo de la densidad electrónica:

Se calcula la densidad electrónica partiendo del ancho de la señal del hidrógeno situada a 656,28 nm, para lo cual se emplea la siguiente ecuación:

$$FWHA = 0,549nm * \left(\frac{N_e}{10^{23}m^{-3}}\right) \quad [4]$$

Donde:

FWHA: ancho completo de la mitad del área de la línea de emisión, suma de la anchura de Gauss y de la de Lorentz.

Se selecciona específicamente esta línea porque no se ve afectada por el fenómeno de autoabsorción y siempre está presente por la humedad del aire. Se comprueba que el valor obtenido satisfaga el criterio de Mc. Whirter.

#### Representación de Saha-Boltzmann y cálculo de la temperatura

Se representa gráficamente  $\ln\left(\frac{I_i}{A_{ki}g_{ki}}\right)^*$  vs  $E_i$ , donde cada punto de la recta corresponde a una línea seleccionada. Se crea una recta de regresión para cada elemento identificado con todas las transiciones posibles que posea el mismo elemento. La temperatura se calcula a partir de la media entre las pendientes de cada recta de regresión creada.

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

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

Donde:

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

#### Evaluación de las líneas introducidas, la temperatura y las rectas

Las líneas son analizadas, y aquellas que den origen a puntos dudosos son descartadas teniendo en cuenta una serie de criterios. Las probables fuentes de error son evaluadas, como pueden ser las líneas sensibles a sufrir autoabsorción.

### Resultados de composición para la muestra:

Una vez determinada la temperatura y la densidad electrónica, mediante el programa se calcula la densidad relativa de cada elemento en la muestra a través de la ecuación 7. La función de partición  $Q(T_e)$  puede determinarse en cada paso según la ecuación 8.

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

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

Donde:

$N^{I/II}$ : densidad relativa,

F: factor de normalización determinado por el algoritmo del software,

M: número de líneas espectrales seleccionadas.

Con los valores de densidad relativa calculados para cada elemento presente en la muestra, se realiza el cálculo de la abundancia relativa de cada elemento  $c_a$  mediante la ecuación 9:

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

### Corrección de la autoabsorción:

En LIBS-CL, se deben elegir muchas líneas espectrales, incluidas algunas líneas fuertes de elementos principales, para dibujar un diagrama de Saha-Boltzmann. El efecto de autoabsorción provoca que la intensidad de las líneas seleccionadas sea inferior al valor esperado y como consecuencia, las temperaturas de plasma calculadas son más altas y no habrá linealidad en la representación de Saha-Boltzmann (Sun and Yu, 2009). Para corregir el efecto de la autoabsorción, en este estudio se proponen algunos métodos que han proporcionado resultados notables para corregir dicho desperfecto.

- Método de referencia interna (IRSAC)

El IRSAC se basa en seleccionar una línea de referencia interna para cada especie, es decir, se introduce un coeficiente de autoabsorción (SA) para cada línea, y evalúa los grados de autoabsorción de otras líneas espectrales. El desarrollo matemático de este modelo se explica al detalle en el Anexo 6. Este método ha sido empleado en muestras y

aleaciones metálicas con resultados óptimos en la corrección de este efecto (Sun and Yu, 2009; Takahashi and Thornton, 2017; Yang *et al.*, 2018)

- Curva de crecimiento

El método de curva de crecimiento establece una relación entre la intensidad de emisión y la profundidad óptica y puede ser aplicado a LIBS-CL. La determinación del ancho lorentziano de una línea es un paso necesario para obtener la curva de crecimiento, sin embargo, la determinación de este parámetro no es fácil y supone complejos cálculos. El desarrollo teórico de este modelo se describe en el Anexo 7. Este modelo ha sido aplicado a muestras sólidas. En la caracterización y cuantificación de muestras metálicas se han obtenido resultados favorables (Takahashi and Thornton, 2017).

- Análisis de regresión multivariante: PCR, PLS y ANN

Estos métodos son descritos en detalle en el Anexo 8. El modelo PLS acoplado a LIBS, fue empleado para la cuantificación de oro y plata en aleaciones de Au-Ag-Cu para análisis muestras para joyería, obteniendo resultados más precisos al seleccionar un rango espectral con líneas de resonancia menos fuertes, ya que se produce menor autoabsorción (Amador-Hernández *et al.*, 2000). El modelo ANN ha sido empleado en LIBS para el análisis de diversos tipos de muestras, obteniendo resultados muy beneficiosos en la corrección del efecto de autoabsorción para Cu, Zn, Ti, y Pb en muestras de bronce y aleaciones metálicas (D'Andrea *et al.*, 2014). Otros autores describieron las ventajas del modelo ANN y PLS sobre las curvas de calibración cuando las líneas autoabsorbidas son dominantes en los datos espectrales de entrada (Sirven *et al.*, 2006).

- Método de tres líneas

El método de tres líneas estudia el plasma ópticamente grueso en equilibrio termodinámico local mediante LIBS sin necesidad de corrección espectral. Los parámetros plasmáticos se determinan con precisión mediante la obtención de la longitud plasmática, la densidad electrónica y las intensidades de tres líneas espectrales de los experimentos. Este método es muy simple, exacto y apropiado para la cuantificación simultánea de los parámetros del plasma y la función instrumental a partir de líneas espectrales autoabsorbidas. Ha sido aplicado en muestras de aluminio con resultados muy favorables (Rezaei and Tavassoli, 2014).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS INSTRUMENTALES

Para representar el cálculo de la SNR, la  $D_i$  y la  $D_g$ , se ha incluido en el Anexo 1, los valores de dichos parámetros obtenidos para la muestra de plástico fluorescente. En el Anexo 2 se incluyen las matrices X y Y obtenidas, y empleadas para el cálculo de los coeficientes de correlación entre variables – respuesta para plástico fluorescente. Estos coeficientes de correlación, son utilizados para construir un modelo de regresión.

Para ambas muestras fue imposible la construcción de un modelo. En el caso de basura electrónica, después de un análisis de varianza, se verificó que el modelo de regresión no era estadísticamente significativo al nivel de confianza del 95% (Babos *et al.*, 2020), por lo que la obtención de un modelo con una buena capacidad predictiva no era posible. Por tanto, para la elección de los parámetros óptimos de operación, se eligieron los utilizados en aquel experimento con un valor de  $D_g$  mayor. En las muestras de plástico fluorescente los parámetros óptimos de operación son los establecidos en el experimento 1, correspondiente a una energía de pulso láser de 9 mJ, un tiempo de retraso de lectura de 500 ns y un tiempo de medida de 1000 ns. En las muestras de basura electrónica se tomaron como parámetros optimizados la energía láser a 42.5 mJ, el tiempo de retraso a 2000 ns y un tiempo de medida de 3000 ns correspondientes al experimento 8, con el valor de  $D_g$  más elevado.

#### 3.2. ANÁLISIS DE BASURA ELECTRÓNICA MEDIANTE SEM

Por circunstancias actuales y uso de iguales muestras para el análisis, se tomó como referencia a (Babos *et al.*, 2020) para el estudio de residuos de basura electrónica por LIBS-CL, empleando los resultados obtenidos en el análisis SEM en el artículo citado anteriormente.

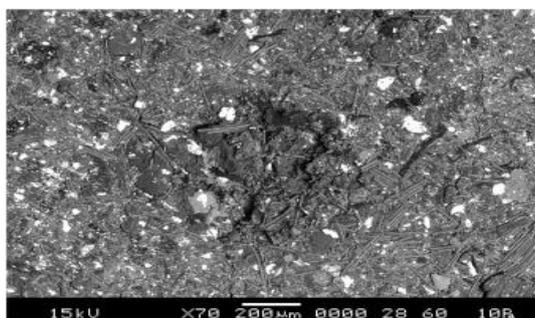


FIGURA 5. Morfología superficial de la muestra de basura electrónica obtenida (Babos *et al.*, 2020).

### 3.3. ANÁLISIS DE MUESTRAS MEDIANTE LIBS-CL

Para el análisis de las muestras de basura electrónica y plásticos fluorescentes mediante LIBS-CL, se aplicó el procedimiento explicado en la sección 2.4.3. En el caso de muestras de plástico fluorescente, el espectro utilizado para la calibración libre es el resultado de la mezcla de 38 espectros producidos. Las líneas espectrales identificadas en esta muestra de plástico fueron el Al, Si, Fe, C, Sr y Eu.

En el caso del Al, se presentaba moderada abundancia de señales, pero solo del estado fundamental, las líneas espectrales de la especie de Al ionizada estaban autoabsorbidas, por lo que se eligió la línea correspondiente a 396.15 nm para el Al I. Para el Si se observó señales características y libres de interferencia, para el estado fundamental. Se eligió la línea espectral a 288.15 nm para el estado fundamental. El hierro presentaba pocas señales características tanto para la especie ionizada como la elemental, por ser una muestra de plástico donde el contenido de hierro es bajo. Se eligió la línea a 261.18 nm para la especie ionizada, para la especie elemental no se encontraron señales adecuadas. El carbono elemental mostró gran cantidad de bandas características, pero se escogió para el análisis la reflejada a 247.8 nm, por estar libre de interferencias. El Sr fue detectado tanto en especie ionizada como en fundamental, presentando líneas a lo largo de toda la región espectral, siendo las señales elegidas para el Sr I a 496,2 nm y Sr II a 430,5 nm. El Eu presentaba gran cantidad de líneas para la especie ionizada y fundamental, algunas de ellas de alta intensidad, por lo que se deduce que la muestra de plástico poseía una alta concentración de esta especie. Sin embargo sólo se seleccionó la banda a 460.6 nm para el estado fundamental, debido a interferencias y superposiciones con otras bandas. Una de las patentes publicadas relacionada con materiales luminiscentes concluye que la mayoría de estos productos presentan matrices de aluminatos de Sr, Ca o Ba y son dopados con tierras raras como pueden ser el  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , etc. (Kawazoe, Application and Data, 2013), siendo los más empleados a día de hoy los aluminatos de Sr dopado con  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  (Jia, 2019). Lo antes afirmado corresponde con los resultados obtenidos en la caracterización cualitativa de esta muestra de plástico.

En el análisis de las muestras de basura electrónica se identificaron como líneas características el Al, Pb, Ba, Ca, Fe, Si, y Ti. Para el cálculo de la temperatura del plasma utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann, se utilizaron las intensidades de

emisión de diferentes líneas en diferentes estados de ionización (atómica e iónica) para Ba, Fe y Ti. La densidad electrónica se calculó a partir de la ampliación inducida por colisión de la línea Balmer H  $\alpha$  al hidrógeno. A partir de la obtención de estos dos parámetros, la consideración de la ablación estequiométrica y empleando plasma delgado ópticamente, se pueden cuantificar los diferentes elementos presentes en la muestra (Babos *et al.*, 2020).

(Babos *et al.*, 2020) obtuvo excelentes valores en la cuantificación de Al y Pb en muestras de basura electrónica, las mismas muestras empleadas en este TFM.

## 4. CONCLUSIONES

Dando cumplimiento a los objetivos trazados en este TFM, se concluye que:

- a) Se ha empleado la instrumentación LIBS, adquiriendo habilidades técnicas y conocimientos en relación a su fundamento, ventajas y limitaciones. La instrumentación IBS consistió en: láser en estado sólido Nd: YAG Q-switched (BrilliantQuantel Ultra CFR) con una energía hasta 50 mJ y persistencia de pulso de 8 ns.; espectrógrafo, Echelle (Andor Mechelle ME5000, 195 mm distancia focal, F/7, 1/Al 5000) acoplado a un detector ICCD (Andor iStar).
- b) Se estudiaron los parámetros de operación y se optimizaron para ambos tipos de muestras a través de un diseño factorial central compuesto, donde se obtuvieron los resultados siguientes:

Muestra	Energía de pulso (mJ)	Tiempo de retraso (ns)	Tiempo de medida (ns)
Plástico	9	500	1000
Basura electrónica	42,5	2000	3000

- c) Se empleó SEM para estudiar la morfología superficial de las muestras de basura electrónica.
- d) Se identificaron las líneas espectrales características en cada tipo de muestra con el software LIBS++ empleando como base de datos de referencia NIST. Los espectros finales para la cuantificación de los elementos mediante CL para la muestra de plástico fluorescente fueron:

Elemento	$\lambda$ (nm)	Píxel
Sr I	496.22	14606
Sr II	430.5	12312
Al I	396.15	10960
Si I	288.15	5723

Fe II	261.18	4083
C I	247.8	3209
Eu I	460.6	13408

- e) Se proponen como métodos para corregir la autoabsorción: método de referencia interna, curvas de crecimiento, análisis de regresión multivariante y métodos de tres líneas en LIBS-CL.

## 5. REFERENCIAS

1. Agrawal, R., Kumar, R., Rai, S., Pathak, A. K., Rai, A. K., & Rai, G. K. (2011). LIBS: a quality control tool for food supplements. *Food Biophysics*, 6(4), 527.
2. Amador-Hernández, J., García-Ayuso, L. E., Fernández-Romero, J. M., & de Castro, M. D. L. (2000). Partial least squares regression for problem solving in precious metal analysis by laser induced breakdown spectrometry. *J of Anal. At. Spectrometry*, 15(6), 587–593.
3. Anzano, J., Bonilla, B., Montull-Ibor, B., & Casas-González, J. (2009). Rapid characterization of analgesic pills by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Med. Chem. Res.*, 18(8), 656.
4. Babos, D.V.; Barros, A.I.; Nóbrega, J.A.; Pereira-Filho, E.R. Calibration strategies to overcome matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy: Direct calcium and phosphorus determination in solid mineral supplements. *Spectrochim Acta Part B.*, 2019, 155, 90–98.
5. Bel’Kov, M. V, Burakov, V. S., Kiris, V. V, Kozhukh, N. M., & Raikov, S. N. (2005). Spectral standard-free laser microanalysis of gold alloys. *J. Appl. Spectrosc.*, 72(3), 376–381.
6. Bulajic, D., Corsi, M., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., & Tognoni, E. (2002). A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim.- Acta Part B*, 57(2), 339–353.
7. Corsi, M., Cristoforetti, G., Hidalgo, M., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., ... Vallebona, C. (2003). Application of laser-induced breakdown spectroscopy technique to hair tissue mineral analysis. *Appl. Optics*, 42(30), 6133–6137.
8. Corsi, M., Cristoforetti, G., Palleschi, V., Salvetti, A., & Tognoni, E. (2001). A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by laser induced plasma spectroscopy. *The European Physical J. D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 13(3), 373–377.
9. Cui, Z. Laser Ablation BT- Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics. In: Li D, editor. New York, NY: Springer New York; 2015. p. 1580–1585.
10. D’Andrea, E., Pagnotta, S., Grifoni, E., Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Palleschi, V., & Lazzerini, B. (2015). A hybrid calibration-free/artificial neural networks

- approach to the quantitative analysis of LIBS spectra. *Appl. Physics B*, 118(3), 353–360.
11. D'Andrea, E., Pagnotta, S., Grifoni, E., Lorenzetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., & Lazzerini, B. (2014). An artificial neural network approach to laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis. *Spectrochim.- Acta Part B*, 99, 52–58.
  12. De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., De Pascale, O., Longo, S., & Capitelli, M. (2007). Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites. *Spectrochim.- Acta Part B*, 62(12), 1606–1611.
  13. El Haddad, J., Canioni, L., & Bousquet, B. (2014). Good practices in LIBS analysis: Review and advices. *Spectrochim.- Acta Part B*, 101, 171–182.
  14. Fichet, P.; Menut, D.; Brennetot, R.; Vors, E.; Rivoallan, A. (2003). Analysis by laser-induced breakdown spectroscopy of complex solids, liquids, and powders with an echelle spectrometer. *Applied optics*; 42(30), 6029–35.
  15. Gerhard, C., Hermann, J., Mercadier, L., Loewenthal, L., Axente, E., Luculescu, C. R., ... Viöl, W. (2014). Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon. *Spectrochim.- Acta Part B*, 101, 32–45.
  16. Giakoumaki, A.; Melessanaki, K.; Anglos, D. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects. *Anal. Bioanal. Chem.* 2007; 387, 749–60.
  17. Of E; Of N. (2012). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. *Applied spectroscopy*; vol. 66, 347–419.
  18. Harmon, R.S.; Russo, R.E.; Hark, R.R. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochim Acta - Part B*. 2013; 87:11–26.
  19. Herrera, K. K., Tognoni, E., Omenetto, N., Smith, B. W., & Winefordner, J. D. (2009). Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations. *J.Anal.At.Spectrom.*, 24(4), 413–425.
  20. Huber, N.; Eschlböck-Fuchs, S.; Scherndl, H.; Freimund, A.; Heitz, J.; Pedarnig, J.D. In-line measurements of chlorine containing polymers in an industrial waste sorting plant by laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 2014; 302:280–5.
  21. Ikesue, A. Polycrystalline Nd: YAG ceramics lasers. *Opt Mater (Amst)*. 2002; 19, 183–7.
  22. Inakollu, P., Philip, T., Rai, A. K., Yueh, F.-Y., & Singh, J. P. (2009). A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods. *Spectrochim.- Acta Part B*, 64(1), 99–104.
  23. Jain, A. K., Mao, J., & Mohiuddin, K. M. (1996). Artificial neural networks: A tutorial. *Computer*, 29(3), 31–44.
  24. Jia, D. (2019). An Enhanced Long-Persistent Red Phosphor: CaS:Eu<sup>2+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>. *ECS Transactions*, 2(21), 1–5. <https://doi.org/10.1149/1.2408995>

25. Jolivet, L.; Leprince, M.; Moncayo, S.; Sorbier, L.; Lienemann, C-P.; Motto-Ros, V. Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging. *Spectrochim. Acta Part B*. 2019, 151, 41–53.
26. Kawazoe, H., Application, F., & Data, P. (2013). (12) *United States Patent*. 2(12).
27. Lacarte, J.A.; Bello-gálvez, R.L.C. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): an emergence technique in the analytical chemistry. *Ciencia*, 2010; 18 (September):179–87.
28. Lasheras, R.J.; Bello-Gálvez, C.; Anzano, J. Identification of polymers by libs using methods of correlation and normalized coordinates. *Polym Test*. 2010; 29(8):1057–64.
29. Lednev, V. N., & Pershin, S. M. (2008). Plasma stoichiometry correction method in laser-induced breakdown spectroscopy. *Laser Physics*, 18(7), 850–854.
30. Lu, J.; Prabhu, M.; Song, J.; Li, C.; Xu, J.; Ueda, K., et al. (2000). Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd: YAG ceramics. *Applied Physics B*, 71(4), 469–73.
31. Markiewicz-Keszycka, M.; Cama-Moncunill, X.; Casado-Gavalda, M.P.; Dixit, Y.; Cama-Moncunill, R.; Cullen, P.J.; et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review. *Trends Food Sci Technol*. 2017; 65:80–93.
32. Mohamed, W.T.Y. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera. *Opt. Laser Technol*. 2008; 40(1): 30–8.
33. Moncayo, S.; Rosales, J.D.; Izquierdo-Hornillos, R.; Anzano, J.; Caceres, J.O. Classification of red wine based on its protected designation of origin (PDO) using Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Talanta*. 2016; 158:185–91.
34. Nicolodelli, G.; Cabral, J.; Menegatti, C.R.; Marangoni, B.; Genesi G.S. Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: An overview of developments in the last decade (2010–2019). *Part I. Soils and fertilizers. TrAC Trends Anal Chem* . 2019; 115:70–82.
35. Noll, R.; Sturm, V.; Aydin, Ü.; Eilers, D.; Gehlen, C.; Höhne, M.; et al. Laser-induced breakdown spectroscopy—From research to industry, new frontiers for process control. *Spectrochim. Acta Part B*. 2008; 63(10):1159–66.
36. Pandhija, S., & Rai, A. K. (2009). In situ multielemental monitoring in coral skeleton by CF-LIBS. *Applied Physics B*, 94(3), 545–552. <https://doi.org/10.1007/s00340-008-3343-5>.
37. Pereira-Filho, E.R. Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. Edufscar São Carlos. 2015.
38. Rakovský, J.; Čermák, P.; Musset, O.; Veis, P. A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications. *Spectrochim. Acta Part B*. 2014; 101:269–87.
39. Rezaei, F. Optically Thick Laser-Induced Plasmas in Spectroscopic Analysis. *Plasma Sci Technol Prog Phys States Chem React*. 2016; 363.

40. Rezaei, F., & Tavassoli, S. H. (2014). A new method for calculation of thick plasma parameters by combination of laser spectroscopy and shadowgraphy techniques. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29(12), 2371–2378.
41. Sallé, B., Lacour, J.-L., Mauchien, P., Fichet, P., Maurice, S., & Manhès, G. (2006). Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. *Spectrochim.- Acta Part B*, 61(3), 301–313.
42. Sirven, J.-B., Bousquet, B., Canioni, L., & Sarger, L. (2006). Laser-induced breakdown spectroscopy of composite samples: comparison of advanced chemometrics methods. *Anal. Chem.*, 78(5), 1462–1469.
43. Sun, L. X., Yu, H. B., Xin, Y., & Cong, Z. B. (2011). Quantitative analysis of Mn and Si of alloy steels by laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Abstracts*, 30(12), 3186–3190.
44. Sun, L.; Yu, H. Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method. *Talanta*. 2009; 79(2): 388–95.
45. Takahashi, T., & Thornton, B. (2017). Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy signals of solids. *Spectrochim.- Acta Part B*, 138, 31–42.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.09.010>
46. Taschuk, M.T.; Godwal, Y.; Tsui, Y.Y.; Fedosejevs, R.; Tripathi, M.; Kearton, B. Absolute characterization of laser-induced breakdown spectroscopy detection systems. *Spectrochim. Acta Part B*. 2008; 63(4):525–35.
47. Thakur, S.N.; Singh, J.P. Fundamentals of laser induced breakdown spectroscopy. In: Laser-induced breakdown spectroscopy. *Elsevier*;2007.p.3–21.
48. Tognoni, E.; Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Palleschi, V. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. *Spectrochim. Acta Part B*. 2010; 65(1):1–14.
49. Tognoni, E., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Müller, M., ... Gornushkin, I. (2007). A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma. *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12), 1287–1302.
50. Yang, J., Li, X., Xu, J., & Ma, X. (2018). A calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) quantitative analysis method based on the auto-selection of an internal reference line and optimized estimation of plasma temperature. *Appl. Spectrosc.*, 72(1), 129–140.
51. Zhang, T., Wu, S., Dong, J., Wei, J., Wang, K., Tang, H., ... Li, H. (2015). Quantitative and classification analysis of slag samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with support vector machine (SVM) and partial least square (PLS) methods. *J. Anal. At. Spectrom.*, 30(2), 368–374.
52. Zupan, J., Novič, M., & Ruisánchez, I. (1997). Kohonen and counterpropagation artificial neural networks in analytical chemistry. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 38(1), 1–23.

# 6. ANEXOS

## ANEXO 1. Patente del método LIBS-CL.



(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.<sup>7</sup> ..... **G01N 21/63; G01N 21/71**

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

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

(56) **References Cited**

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

WO WO 97/15811 A 5/1997

OTHER PUBLICATIONS

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

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

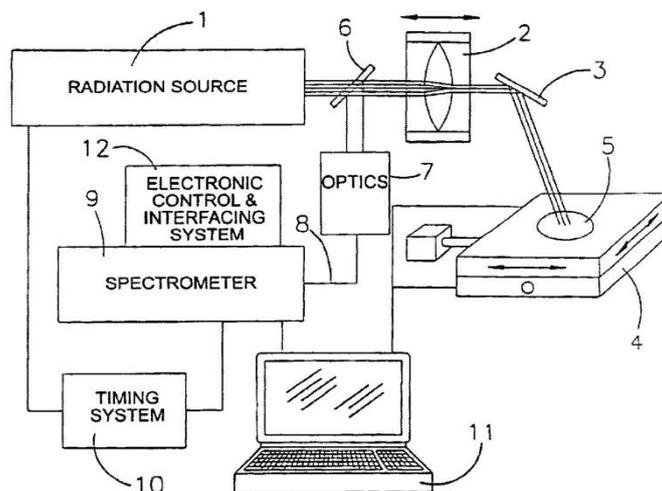
Primary Examiner—F. L. Evans

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

(57) **ABSTRACT**

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

**15 Claims, 4 Drawing Sheets**



ANEXO 2. Reciente publicación de determinación de aluminio y plomo en basura electrónica mediante LIBS realizado en el laboratorio láser de la Universidad de Zaragoza.

Journal of Hazardous Materials 399 (2020) 122831



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat)



## Direct determination of Al and Pb in waste printed circuit boards (PCB) by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): Evaluation of calibration strategies and economic - environmental questions



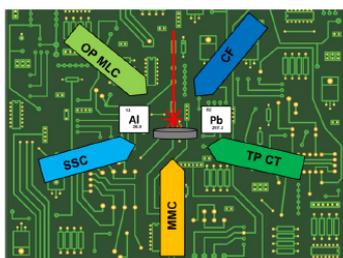
Diego Victor Babos<sup>a,b</sup>, Andrés Cruz-Conesa<sup>a</sup>, Edenir Rodrigues Pereira-Filho<sup>b</sup>, Jesús M. Anzano<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laser Laboratory, Chemistry & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Group of Applied Instrumental Analysis, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, São Paulo State, 13565-905, Brazil

### GRAPHICAL ABSTRACT

Evaluation of five calibration strategies for direct determination of recyclable and toxic metals in waste PCB by LIBS.



### ARTICLE INFO

Editor: R. Teresa

Keywords:

WEEE

Toxic element

Environment pollution

Matrix-matching calibration

Two-point calibration transfer

Calibration free

Single-sample calibration

One-point multi-line calibration

### ABSTRACT

Matrix-matching calibration (MMC), two-point calibration transfer (TP CT), one-point and multi-line calibration (OP MLC), single-sample calibration (SSC) and calibration free (CF) were evaluated in order to overcome matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). These calibration strategies were evaluated for direct determination of Al and Pb in waste printed circuit boards (PCB) using direct solids analysis by LIBS. Each strategy has limitations and advantages of its implementation, for the correction of matrix effects, so that it allows elementary determination with adequate accuracy. The MMC and CF proved to be excellent calibration strategies for the determination of strategic (Al) and toxic (Pb) elements by LIBS, with good recoveries (ranging from 80–120%) and low relative standard deviation (RSD%) values. A detailed discussion of the advantages and limitations of each of these five calibration strategies evaluated for LIBS is presented in this study. Lead concentrations in waste PCB samples are 5–12 times higher than established by Directive 2011/65/EU, and the samples analyzed contain between 3 and 55 g kg<sup>-1</sup> Al, being an interesting economic and recycling source for this metal.

\* Corresponding author.

E-mail address: [janzano@unizar.es](mailto:janzano@unizar.es) (J.M. Anzano).

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122831>

Received 13 March 2020; Received in revised form 16 April 2020; Accepted 7 May 2020

Available online 23 May 2020

0304-3894/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

ANEXO 3. Valores de SNR,  $D_i$  y  $D_g$  calculados para las líneas espectrales obtenidas de las muestras de plástico fluorescente.

Relación señal-fondo (SNR)							
Exp.	Sr I (496.22)	Sr II(430.5)	Al I (396.15)	Si I (288.15)	Fe II (261.18)	Cl (247.8)	Eu I (460.6)
1	4,3615	5,1708	8,5556	8,3484	4,3959	9,7131	6,0997
2	4,5000	3,4170	8,5026	8,1986	4,2345	9,0537	5,9206
3	3,7588	4,4109	7,3297	6,2678	2,7189	8,4266	5,0279
4	3,7861	5,1142	8,3790	5,6980	2,7092	7,3408	6,1055
5	4,3289	6,4802	6,0518	4,2209	2,6007	8,2356	4,3442
6	4,3123	2,7710	6,5890	4,0879	2,0180	5,9104	5,2232
7	3,4970	4,1536	6,4618	4,4369	3,0100	7,3231	5,0747
8	3,1645	2,7012	5,2706	3,8636	2,0181	4,4679	5,0385
9	4,5776	4,1837	8,5403	5,3389	2,8980	6,9592	6,5565
10	3,9991	4,6431	6,1325	5,2543	2,9454	8,1723	5,5743
11	4,4729	3,8652	7,9767	4,6717	1,9838	6,5423	6,5175
12	4,0674	4,8935	7,6282	6,2749	1,8523	7,1610	5,8267
13	4,0952	3,5186	8,5108	4,9877	2,1261	5,3137	6,0035
14	3,4581	3,6227	7,1804	6,6593	2,1846	5,2274	6,7894
15	4,1568	4,6235	6,0934	7,0081	2,9815	7,9328	6,0130
16	3,8410	4,7619	7,4291	6,0835	3,1076	5,6196	5,7839
17	4,0184	3,8991	8,0032	8,0112	2,2214	6,6001	6,1127
18	2,3198	1,6238	4,9998	3,6763	2,4662	2,1454	4,8995
19	3,9067	3,3203	6,8538	5,4668	2,8785	7,7535	5,2471
Max	4,5776	6,4802	8,5556	8,3484	4,3959	9,7131	6,7894
Min	2,3198	1,6238	4,9998	3,6763	1,8523	2,1454	4,3442

Deseabilidad individual ( $D_i$ )								Deseabilidad Global ( $D_g$ )
Exp.	Sr I (496.22)	Sr II (430.5)	Al (396.15)	Si I (288.15)	Fe II (261.18)	Cl (247.8)	Eu I (460.6)	
1	0,90428736	0,730376411	1	1	1	1	0,71793718	0,907514422
2	0,96563026	0,369244708	0,985094775	0,96793733	0,936546627	0,912866525	0,64469164	0,826001695
3	0,63734609	0,573902479	0,655239327	0,554675628	0,340698223	0,830001189	0,27960903	0,553067424
4	0,64943751	0,718721687	0,950334664	0,432717622	0,33688473	0,686522986	0,72030918	0,642132625
5	0,88984853	1	0,29585466	0,116564286	0,294228652	0,804762345	0	0,485894067
6	0,88249624	0,236224364	0,446931773	0,088097429	0,065143891	0,497509151	0,3594798	0,367983234
7	0,52139251	0,520920847	0,411159233	0,162796173	0,455142318	0,684184098	0,29874857	0,43633482
8	0,37412525	0,221851577	0,076157264	0,040089039	0,065183205	0,306896415	0,28394405	0,19546383
9	1	0,527118853	0,995697171	0,355857109	0,411110237	0,636098154	0,90475217	0,690090527
10	0,74377713	0,621715674	0,318549975	0,33774962	0,429745243	0,796397849	0,50306723	0,535857532
11	0,95362742	0,461535294	0,837195568	0,213051947	0,05169838	0,581008761	0,88880255	0,569559989
12	0,77402781	0,673276501	0,739186681	0,556195287	0	0,662764116	0,60628987	0,573105753
13	0,78634069	0,390165555	0,987400866	0,280687485	0,107642711	0,418660888	0,6785948	0,521356141
14	0,50416334	0,411601186	0,613251589	0,638470923	0,13064161	0,407257159	1	0,52934083
15	0,81362388	0,617679763	0,307553856	0,713126859	0,443937726	0,764750188	0,68247996	0,620450319
16	0,67375321	0,646178239	0,683193655	0,515228698	0,493513131	0,45908268	0,58878619	0,579962258
17	0,75232527	0,468515773	0,84464818	0,927826887	0,145109294	0,588646484	0,72325372	0,635760802
18	0	0	0	0	0,241350841	0	0,22709799	0,066921261
19	0,70285233	0,349332839	0,521401654	0,383232379	0,403443938	0,741057389	0,36925405	0,495796369

ANEXO 4. Matriz X y Matriz Y, empleadas para el cálculo de los coeficientes de regresión.

Experimento	O.O. b0	delay b1	gate b2	Energy b3	Delay^2 b11	Gate^2 b22	Energy^2 b33	Int D-G b12	Int D-E b13	Int G-E b23
1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
3	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1
4	1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
5	1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1
6	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
8	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
9	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	1	-1,68	0	0	2,82	0	0	0	0	0
15	1	1,68	0	0	2,82	0	0	0	0	0
16	1	0	-1,68	0	0	2,82	0	0	0	0
17	1	0	1,68	0	0	2,82	0	0	0	0
18	1	0	0	-1,68	0	0	2,82	0	0	0
19	1	0	0	1,68	0	0	2,82	0	0	0

Matriz de las Respuestas (Y)	
Experim	Dg
1	0,90751
2	0,82600
3	0,55307
4	0,64213
5	0,48589
6	0,36798
7	0,43633
8	0,19546
9	0,69009
10	0,53586
11	0,56956
12	0,57311
13	0,52136
14	0,52934
15	0,62045
16	0,57996
17	0,63576
18	0,06692
19	0,49580
media	0,54
dif^2	0,022962236
	7,29023E-06
	0,00096
	0,001193577
	0,000295889
SQEP	0,025420142
g. l.	4
t con 4 gl	2,776445105

## ANEXO 5. Normas específicas y hoja de compromiso en el laboratorio láser.



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

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

Firma de la alumna  
Firma del alumno



ANEXO 6. Desarrollo matemático del modelo de corrección de la autoabsorción por el método de referencia interna.

La línea de referencia interna seleccionada con alta energía de excitación del nivel superior se ve ligeramente afectada por el efecto de autoabsorción y, por lo tanto, la autoabsorción puede ser insignificante. El coeficiente de autoabsorción se calcula mediante la ecuación presentada a continuación. La  $T_e$  empleada en la ecuación es la obtenida con las intensidades iniciales:

$$SA(\lambda) = \frac{I_\lambda A_\lambda g_{k\lambda}}{I_R A_R g_{kR}} e^{-\frac{E_{kR} - E_{k\lambda}}{K_B T_e}}$$

Donde:

$I_\lambda$ : intensidades integradas del estado superior de transición,

$A_\lambda$ : probabilidades de transición del estado superior de transición,

$g_\lambda$ : pesos estadísticos del estado superior de transición,

$E_{k\lambda}$ : energía del estado superior de transición,

$I_R$ ,  $A_R$ ,  $g_{kR}$  y  $E_{kR}$ : igual que los parámetros anteriores, pero de la línea utilizada como referencia interna,

$K_B$ : constante de Boltzmann,

$T_e$ : temperatura electrónica del plasma.

Los valores de  $SA(\lambda)$  oscilan entre 0 y 1. Valores de  $SA(\lambda)$  próximos o igual a 0 significa que la línea presenta mayor autoabsorción, en caso de valores de  $SA(\lambda)$  igual o cercanos a 1, significa que la línea no se ve afectada por este fenómeno. De manera general, aquellas líneas con baja probabilidad de transición o presentan elevada energía superior de la transición no se ven afectadas apenas por la autoabsorción, por lo que pueden ser utilizadas como referencia interna. AL dividir la intensidad original de cada línea por su correspondiente  $SA(\lambda)$ , se obtiene la intensidad corregida que será la utilizada en la representación de Saha-Boltzmann (Sun and Yu, 2009).

ANEXO 7. Desarrollo teórico del método de curvas de crecimiento para la corrección del fenómeno de autoabsorción.

Para el cálculo teórico se pueden seguir los siguientes pasos, aprovechando la expresión de la intensidad integrada de la emisión de línea correspondiente a la transición entre los niveles atómicos o iónicos, superior e inferior, respectivamente:

$$I_{ji} = \alpha 8\pi h c (\lambda_{ji}^3) N_j N_i g_j g_i \int 1 - e^{-k\nu l} d\nu$$

Donde:

$\alpha$ : factor constante dependiendo del instrumento,

$h$ : constante de Planck,

$c$ : velocidad de la luz,

$\lambda_{ji}$ : longitud de onda de transición,

$N_i$ ,  $N_j$ ,  $g_i$  y  $g_j$ : densidades numéricas y degeneraciones (sin dimensiones) de los niveles  $i$  y  $j$ ,

$k(\nu)$ : coeficiente de absorción,

$l$ : longitud del camino de absorción.

La opacidad  $k$  está relacionada con la frecuencia  $\nu$  a través de la expresión del perfil de Voigt:

$$k\nu = k_0 a \pi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} t - x^2 + a^2 dt$$

donde  $k_0$ ,  $a$  y  $x$  se definen por:

$$k_0 = 2\pi^3 e^2 m c N_i f b$$

$$b = \pi \Delta\nu_D \ln 2$$

$$a = \Delta\nu_L \Delta\nu_D \ln 2$$

$$x = 2\nu - \nu_0 \Delta\nu_D \ln 2$$

Donde:

$e$  y  $m$ : carga y masa del electrón respectivamente,

$f$ : fuerza del oscilador de transición (sin dimensiones),

$\Delta\nu_D$  y  $\Delta\nu_L$ : medios anchos de la línea Gaussiana y Lorentziana en el perfil de Voigt, respectivamente.

El componente gaussiano, debido al efecto Doppler y relacionado con el movimiento térmico de los átomos, viene dado por:

$$\Delta\nu_D = \nu_0 c 8\pi k_B T M^{-1/2} \ln 2$$

Donde:

$k_B$ : constante de Boltzmann,

T: temperatura absoluta,

M: masa del átomo.

El componente lorentziano es el más difícil de determinar teóricamente, debido a que explica las diferentes contribuciones de los ensanchamientos naturales, de Van der Waals, resonancia y Stark. En condiciones típicas de plasmas generados por láser, la ampliación natural puede despreciarse y para la mayoría de las líneas, las contribuciones de Stark y resonancia son mayores que las de Van der Waals, por lo que es necesario conocer las secciones transversales de colisión de diferentes átomos en el plasma, las densidades absolutas de los elementos y los parámetros de Stark tabulados en la literatura, para calcular el ancho medio de Lorentz.

Para calcular las poblaciones de nivel  $i$  y  $j$  a partir de la densidad numérica total del elemento considerado (a temperatura  $T$ ), se puede emplear la distribución de Boltzmann y la ecuación de Boltzmann-Saha, que relaciona las poblaciones de átomos de un mismo elemento con diferentes estados de ionización:

$$N_e N^{\text{II}} N^{\text{I}} = 2Z^{\text{II}} T Z^{\text{I}} T m k_B T 2\pi h^{232} \exp - E_{\text{ion}} k_B T$$

Donde:

$N_e$ : densidad electrónica en el plasma,

$N^{\text{I}}$  y  $N^{\text{II}}$ : densidades numéricas de los átomos en los estados neutralizado e ionizado respectivamente,

$Z^{\text{I}}$  y  $Z^{\text{II}}$ : funciones de partición respectivas (sin dimensiones),

$E_{\text{ion}}$ : energía de ionización del átomo.

Las relaciones escritas anteriormente para el caso de emisión, también son válidas para describir la absorción en el plasma, por lo tanto, se define la absorción total  $A$  como se expresa a continuación:

$$A = 2\pi\Delta\nu_D \ln 2 \int_0 + \infty - \exp - \int_0 l k(x, v) dx dv$$

La expresión  $\int_0 l k(x, v) dx dv$  se reemplaza por  $k(v)l$  en la hipótesis de un plasma homogéneo, y se concluye que la intensidad de la línea de emisión descrita en la primera ecuación, es proporcional al valor de  $A$ . Por lo tanto, se puede conocer la curva teórica de crecimiento: la gráfica log-log de  $A/2b$  vs.  $N_i l/b$ . Esta curva tiene dos asíntotas con pendientes de 1 en la zona líneas y  $1/2$  en la zona fuerte de autoabsorción (Bulajic *et al.*, 2002).

## ANEXO 8. Modelos de análisis de regresión multivariante para corregir la autoabsorción: PLS, PCR y ANN.

El análisis de regresión multivariante crea un modelo de calibración utilizando todos los datos espectrales y de composición, correlacionando los datos espectrales con los cambios de composición conocidos. En esta técnica, los conjuntos de datos espectrales de muestras con composiciones conocidas se preparan para un conjunto de datos de entrenamiento. Las concentraciones de muestras desconocidas en un conjunto de datos de prueba se calculan empleando el modelo de calibración construido por el conjunto de datos de entrenamiento. Considerando que los efectos de la matriz química y física se expresan en intensidades espectrales y formas de picos de elementos de la matriz, este método considera los efectos mediante la construcción de un modelo estadístico utilizando la información en el espectro completo de todas las muestras en una base de datos. Si bien no cumple con las condiciones plasmáticas requeridas y las incertidumbres en los parámetros pueden conducir a estimaciones inexactas utilizando LIBS-CL, la regresión multivariada puede encontrar información en los espectros que está relacionada con los cálculos de concentración al construir el modelo, sin la necesidad de suposiciones previas de la condición del plasma.

El PCR (regresión del componente principal) y el PLS (regresión de mínimos cuadrados parciales) son métodos de análisis de regresión multivariante habitualmente empleados en LIBS. Ambas técnicas, consideran los efectos de la matriz química y física al incluir información máxima de los elementos de la matriz en el modelo como con otros análisis de regresión multivariada. Además, los efectos del ruido aleatorio, la matriz espectral y la autoabsorción se pueden reducir teóricamente al eliminar la información espectral que muestra redundancia o respuesta no lineal a las concentraciones de analito utilizando un espacio de características derivadas. La cuantificación de elementos usando PCR y PLS puede realizarse rápidamente sin información detallada o análisis de cada pico, o incluso la identificación de los picos. Debe destacarse, que, al entrenar los modelos en un rango limitado de composiciones, el rendimiento de la predicción es pobre para extrapolar fuera del rango de entrenamiento (El Haddad, Canioni and Bousquet, 2014), por lo que se recomienda emplear con varias matrices para la construcción de un modelo de calibración robusto y confiable (D'Andrea *et al.*, 2015).

Un inconveniente de algunos de los análisis de regresión multivariante, como los ANN, es que el modelo construido es "un recuadro negro", en el que la información sobre las relaciones que utiliza el modelo sigue siendo desconocida. Como consecuencia de esto, los datos pueden ser sobreajustados en el modelo. Desde este punto de vista, PCR y PLS son menos propensos al sobreajuste ya que las relaciones identificadas por los modelos pueden formularse y corroborarse visualmente aplicando curvas de carga. A pesar de esto, las variaciones extremadamente fuertes en el grado de autoabsorción no pueden modelarse con precisión utilizando PCR o PLS y pueden generar grandes incertidumbres para todas las predicciones.

Un ANN (regresión de red neuronal artificial) es una técnica de aprendizaje automático no lineal, ampliamente aplicada a día de hoy en finanzas, minería de datos, visión por computadora y química analítica (Jain, Mao and Mohiuddin, 1996; Zupan, Novič and Ruisánchez, 1997). Este procedimiento puede modelar estadísticamente patrones entre datos de entrada y salida que no pueden describirse fácilmente por otros métodos, al tener un alto grado de flexibilidad y manejar una gran cantidad de datos. Los ANN pueden ser empleados en el análisis cuantitativo en LIBS, debido a que puede incluir la no linealidad con un alto grado de flexibilidad, lo cual es muy favorable para modelar efectos de matriz complejos y autoabsorción. En teoría, modelan los efectos de la matriz al utilizar una base de datos suficientemente rica, y se conoce, que se mejora la precisión al incluir la temperatura y densidad electrónica, parámetros que se consideran en LIBS-CL, como entradas adicionales junto con datos espectrales (D'Andrea *et al.*, 2015). Los ANN, generalmente, tienen en cuenta los efectos de la autoabsorción modelando la relación no lineal utilizando un modelo estadístico flexible. Esta particularidad ayuda obtener un buen rendimiento cuando las regiones espectrales están limitadas al rango donde las líneas de autoabsorción son dominantes.

Un inconveniente de este método, es la propensión a sobreajustar conjuntos de datos específicos. Para reducir este problema, se necesita contar con grandes volúmenes de datos de capacitación, prueba y validación. Una idea que se ha explorado es el uso de redes pequeñas para reducir la flexibilidad de los modelos y también limitar las regiones de los espectros utilizados para eliminar los efectos del ruido (Inakollu *et al.*, 2009).

ANEXO 9. Desarrollo matemático del método de tres líneas para la corrección de la autoabsorción.

Este modelo declara que, en lugar de emplear dos líneas en plasmas delgados, se requieren tres líneas en plasmas gruesos para una evaluación precisa de la temperatura del plasma. La emisión de plasma grueso por unidad de volumen, por unidad de tiempo y por unidad de frecuencia se puede evaluar reemplazando la multiplicación del coeficiente de autoabsorción por la intensidad de plasma delgada, tal y como se describe en la ecuación siguiente:

$$I_{thick} = SA * I_{thin} = \frac{(1-e^{-kl})}{(1-e^{-\frac{hc}{\lambda_0 k_B T}})} \frac{c8\pi}{\lambda_0^2} e^{-\frac{(E_u-E_l)}{k_B T}}$$

Donde:

$k_B$ : constante de Boltzmann,

$E_u$  y  $E_l$ : energía de nivel superior  $u$  e inferior  $l$  respectivamente,

$T$ : temperatura del plasma,

$h$ : constante de Planck,

$c$ : velocidad de la luz,

$C$ : función instrumental que incluye la eficiencia y el ángulo sólido del sistema de detección,

$\lambda_0$ : longitud de onda de la transición,

$l$ : longitud del plasma,

$k$ : coeficiente de absorción que contiene la contribución de la emisión estimulada del nivel superior y la absorción del nivel inferior, tal y como se explica en la ecuación siguiente:

$$k = \frac{g_u A_{ul} N_{AI} \lambda_0^2}{8\pi Z} e^{-\frac{E_l}{k_B T}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_0}{k_B T}}\right) L(\nu, \nu_0, \gamma_{ul})$$

Donde:

$g_u$ : degeneración del nivel superior  $u$ ,

$A_{ul}$ : probabilidad de transición,

$N_{AI}$ : densidad total de un ion específico o átomo neutro,

$Z$ : función de partición (se calcula a través de métodos de dos y tres niveles),

$L(\nu, \nu_0, \gamma_{ul})$ : perfil de la línea lorentziana debido al mecanismo de ampliación de Stark,

$\nu_0$ : frecuencia central,

$\gamma_{ul}$ : tasa de desintegración, que depende directamente del ancho de línea, tal como se describe a continuación:

$$\gamma_{ul} = 2\pi \left( \frac{c}{\lambda_0^2} \right) \Delta\lambda_{stark}$$

Donde:

$\Delta\lambda_{stark}$ : es el ancho completo a la mitad del máximo de la línea espectral.

Este parámetro se genera debido al efecto Stark y se define como:

$$\Delta\lambda_{stark} = 2\omega n_e / n_{ref}$$

Donde:

$\omega$ : impacto de electrones,

$n_e$ : densidad de número de electrones,

$n_{ref}$ : densidad electrónica de referencia.

Teniendo en cuenta la primera ecuación descrita para la emisión de plasma espacialmente integrada, la relación de líneas espectrales seleccionadas se puede describir de la siguiente forma:

$$\frac{I_{thick\_1}}{I_{thick\_2}} - \frac{(1 - e^{-k_1 l})}{(1 - e^{-k_2 l})} \times \frac{(1 - e^{-\frac{hc}{\lambda_{02}} \frac{1}{k_B T}}})}{(1 - e^{-\frac{hc}{\lambda_{01}} \frac{1}{k_B T}}}) \times \frac{\lambda_{02}^2}{\lambda_{01}^2} \times \frac{e^{\frac{1}{k_B T}(E_{11} - E_{u1})}}{e^{\frac{1}{k_B T}(E_{12} - E_{u2})}} = 0$$

$$\frac{I_{thick\_2}}{I_{thick\_3}} - \frac{(1 - e^{-k_2 l})}{(1 - e^{-k_3 l})} \times \frac{(1 - e^{-\frac{hc}{\lambda_{03}} \frac{1}{k_B T}}})}{(1 - e^{-\frac{hc}{\lambda_{02}} \frac{1}{k_B T}}}) \times \frac{\lambda_{03}^2}{\lambda_{02}^2} \times \frac{e^{\frac{1}{k_B T}(E_{12} - E_{u2})}}{e^{\frac{1}{k_B T}(E_{13} - E_{u3})}} = 0$$

Las dos ecuaciones anteriores satisfacen particularmente la temperatura del plasma (T) y la densidad total de un ion específico o un átomo neutro ( $N_{AI}$ ). En consecuencia, la cruz de estas dos ecuaciones (lado izquierdo) con el contorno de cero (lado derecho), es la respuesta. Por lo tanto, al representar la gráfica de contorno de las ecuaciones ambas ecuaciones y cruzarlas, los parámetros T y  $N_{AI}$  se obtienen en un tiempo de retraso determinado y una energía de pulso láser concreta. Al introducir las respuestas obtenidas en una de las ecuaciones anteriores se obtiene la función instrumental (C).