

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 449**

51 Int. Cl.:

G01N 21/71

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2014** **PCT/EP2014/050224**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015** **WO15104049**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2014** **E 14700162 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 3092478**

54 Título: **Procedimiento de análisis cuantitativo para el análisis de la composición elemental de materiales mediante la técnica LIBS**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2018

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA (100.0%)
Campus de Arrosadía
31006 Pamplona Navarra, ES

72 Inventor/es:

AGUILERA ANDOAGA, JOSÉ ANTONIO y
ARAGÓN GARBIZU, CARLOS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 669 449 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de análisis cuantitativo para el análisis de la composición elemental de materiales mediante la técnica LIBS

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere al análisis de la composición de materiales mediante la técnica denominada espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) o espectroscopía de plasma inducido por láser.

Antecedentes

- 10 La técnica LIBS está basada en la generación de un plasma al enfocar el haz de un láser pulsado sobre un material. La radiación emitida por el plasma es detectada por el sistema LIBS, obteniéndose un espectro que contiene un continuo de emisión, así como las líneas espectrales de los elementos que componen el material. A partir del análisis del espectro, es posible determinar las concentraciones de dichos elementos en el material.

- 15 Debido a la naturaleza óptica de la fuente de energía con la que se genera el plasma, la técnica LIBS se aplica a distancia, sin contacto con el material que se analiza. Además, no es necesaria una preparación previa del material. La técnica es aplicable a una muestra sólida o líquida rodeada de un determinado gas ambiente o en vacío, o bien enfocando el láser directamente en un líquido o un gas contenidos en un recipiente o fluyendo. Estas características hacen de la técnica LIBS un procedimiento de análisis versátil, con aplicaciones como el análisis de acero en hornos de fusión, el análisis durante el reciclado de plásticos, el control del proceso de limpieza por láser de la piedra contaminada de un edificio, la detección de metales contaminantes en el medio ambiente, la detección de explosivos, el análisis químico en misiones espaciales, etc.

- 20 Un procedimiento para la determinación de la concentración de especies atómicas en gases y sólidos mediante la técnica LIBS ha sido descrito en la solicitud WO 97/15811. En este procedimiento, se miden al menos dos intensidades de emisión de una especie atómica de la muestra durante una ventana temporal de retardo y duración seleccionados, determinando la temperatura del plasma y normalizando las intensidades. La concentración de una especie atómica en una muestra se determina calibrando la intensidad medida usando la intensidad de emisión medida previamente para esa especie, presente en concentración conocida en una muestra para calibración, similar a la muestra desconocida.

- 25 Este procedimiento presenta la desventaja de requerir la realización de una calibración previa para cada uno de los elementos de interés. Esto implica disponer de un conjunto de muestras para calibración que sean similares a la muestra que se quiere analizar y contengan concentraciones conocidas para cada uno de los elementos de interés. Para conseguir calibraciones precisas, el número de concentraciones conocidas para cada elemento debe ser significativo.

- 30 Para evitar la necesidad de muestras de referencia y de calibración previa en la técnica LIBS, la patente US 6.657.721 describe una solución basada en la existencia de equilibrio termodinámico local (LTE) en el plasma. La temperatura del plasma se obtiene a partir de las intensidades de líneas de emisión y sus datos espectroscópicos, disponibles en la literatura. Una vez calculadas las funciones de partición de todas las especies emisoras de radiación, se obtiene para cada elemento el producto de su concentración por un factor experimental común. La eliminación del factor experimental para determinar las concentraciones absolutas se lleva a cabo normalizando cada concentración respecto a la suma de todas las concentraciones.

- 35 Una desventaja de este procedimiento es que la temperatura y las concentraciones relativas se obtienen bajo la hipótesis de que las líneas espectrales utilizadas son ópticamente delgadas, sin que el procedimiento incluya una forma de comprobar si esta hipótesis se cumple. De hecho, esta condición no se verifica habitualmente en los plasmas inducidos por láser debido a su elevada densidad, especialmente para las líneas intensas, que son las que más precisión aportan a los resultados. Otro inconveniente es que el procedimiento está basado en la consideración de un plasma homogéneo, en particular con un único valor de la temperatura. En realidad, los plasmas inducidos por láser son no homogéneos, presentando gradientes de los parámetros característicos como la temperatura, la densidad de electrones y las densidades de átomos e iones presentes en el plasma. La realización de medidas de la temperatura sin resolución espacial, como la propuesta en este procedimiento, implica que los valores obtenidos son aparentes, promediados en población a lo largo de la línea de visión, resultando en valores distintos para átomos neutros e iones, cuya emisión proviene de regiones distintas del plasma. Una tercera desventaja de esta aproximación es la ausencia de una gráfica o curva de calibración que, una vez conocida, permita obtener de forma simple las concentraciones de los elementos a partir de la medida de las intensidades de líneas espectrales.

- 40 La solución descrita en la solicitud US 2012/0029836 evita las limitaciones debidas a las hipótesis de plasma ópticamente delgado y homogéneo, proponiendo un procedimiento alternativo de medida de concentraciones mediante la técnica LIBS sin calibración previa. Para ello, se basa en el cálculo del coeficiente de absorción del plasma para las regiones espectrales de las líneas de interés. A partir del coeficiente de absorción, se calcula la radiancia espectral del plasma usando soluciones analíticas de la ecuación de transferencia radiativa. Mediante comparaciones iteradas de la intensidad y forma del espectro calculado con las del espectro medido, se ajustan la

temperatura, densidad de electrones, los valores relativos de las concentraciones elementales y la anchura del plasma. El procedimiento considera inicialmente una sola zona representando un plasma uniforme. Si, tras la optimización de los parámetros, la diferencia entre el espectro calculado y el medido es mayor que un valor umbral predeterminado, el plasma se divide en un número de zonas creciente, en pasos de tres zonas, a lo largo de la dirección de observación, caracterizadas por diferentes temperaturas y densidades de electrones. El procedimiento continúa incrementando el número de zonas hasta la convergencia.

Una desventaja de este procedimiento es que no contempla la eliminación de líneas espectrales que, por ser de elevada intensidad y/o por la alta concentración del elemento emisor en la muestra, presenten un alto grado de autoabsorción en el plasma, difícil de describir incluso con un modelo de varias zonas. La inclusión de estas líneas cuyo espectro esté mal descrito por el modelo disminuirá, la precisión de las concentraciones deducidas. Por otro lado, el procedimiento incluye la determinación de parámetros del plasma y de las concentraciones elementales como pasos consecutivos incluidos en el proceso. Por lo tanto, no permite separar la determinación de composiciones del procedimiento complejo de caracterización del plasma. La inexistencia de una gráfica o curva de calibración es también una desventaja de este procedimiento.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de análisis de la composición elemental de muestras de un material sólido, líquido o gaseoso a partir del espectro de la radiación emitida por un plasma inducido por láser (técnica LIBS) que resuelve los problemas mencionados. El procedimiento se basa en la sustitución de las gráficas y curvas de calibración convencionales (intensidad en función de la concentración) por una gráfica diferente (gráfica $C\sigma$) y una relación funcional (curva $C\sigma$) entre la intensidad de línea medida y la concentración del elemento en el material. Las gráficas $C\sigma$ incluyen un conjunto de datos correspondientes a líneas espectrales seleccionadas emitidas por los elementos de interés. Las concentraciones elementales y los parámetros característicos de la radiación detectada por el sistema se deducen mediante el ajuste de las gráficas $C\sigma$, en un procedimiento iterado de comparación con curvas calculadas en cada paso de la iteración. Se utilizan dos gráficas y dos curvas $C\sigma$ diferentes, una para líneas de átomos neutros y otra para líneas de iones de carga unidad. El cálculo de las curvas $C\sigma$ se realiza mediante integración de la ecuación de transferencia radiativa con un modelo en el que las regiones emisoras del plasma se dividen en zonas para considerar las distribuciones espaciales de los parámetros, definiéndose también un modelo de regiones homogéneas aplicable cuando se utilizan líneas débiles y/o concentraciones bajas. Los parámetros característicos incluyen, para cada una de las zonas del modelo, la densidad de electrones, la temperatura, el producto de la densidad total de átomos e iones por la longitud a lo largo de la línea de visión y el producto del factor instrumental por el área transversal. El procedimiento incluye un proceso de eliminación de datos de las gráficas $C\sigma$ para los que el modelo utilizado no sea válido. Se proponen tres procedimientos para la obtención de los parámetros característicos, uno de ellos basado en muestras de composición conocida, otro que no requiere dichas muestras y un tercer procedimiento que consiste en utilizar parámetros característicos conocidos. Una vez obtenidos los parámetros, las dos curvas $C\sigma$ calculadas a partir de ellos funcionan como curvas de calibración para el conjunto de elementos de interés.

Breve descripción de los dibujos

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña la siguiente descripción de un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo se ha representado lo siguiente:

La figura 1 muestra el dibujo esquemático del sistema para el análisis composicional mediante el procedimiento de la invención.

La figura 2 muestra la representación gráfica de la relación funcional entre la intensidad de emisión de una línea espectral y la concentración del elemento emisor en el material (curva $C\sigma$).

La figura 3 muestra el ejemplo de modelo para describir la no homogeneidad del plasma.

La figura 4 muestra el diagrama de flujo del procedimiento de análisis.

La figura 5 muestra el diagrama de flujo del procedimiento de caracterización utilizando muestras estándar.

La figura 6 muestra el diagrama de flujo del procedimiento de caracterización sin utilizar muestras estándar.

Descripción de la invención

a) Principios básicos de la técnica LIBS

La figura 1 muestra un dibujo esquemático del sistema LIBS utilizado para la realización del procedimiento de análisis elemental propuesto en esta invención. En la técnica LIBS, se utiliza un láser pulsado enfocado sobre un material para generar un plasma. La radiación emitida por una parte del plasma es detectada por el sistema. El sistema LIBS permite obtener un espectro de la radiación compuesto por un continuo y las líneas de emisión características de los elementos que componen el material. Mediante el análisis del espectro, se determinan las concentraciones de los elementos.

Diversas relaciones útiles se deducen de la teoría de plasmas en equilibrio termodinámico local (LTE). La temperatura local T describe en cada posición la población de los niveles de energía de los átomos del plasma

mediante la ecuación de Boltzmann. A partir de la población, se deduce el coeficiente de emisión para una línea espectral emitida por un átomo de un elemento α en un estado de ionización z como función de los datos atómicos de la transición y de la densidad numérica de emisores N_α^z

$$\varepsilon = \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{ki} \frac{N_\alpha^z}{U_\alpha^z} g_k e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (1)$$

- 5 donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en vacío, k es la constante de Boltzmann, A_{ki} es la probabilidad de transición, g_k y E_k son la degeneración y energía del nivel superior de la transición, λ_0 es la longitud de onda central de la transición y $U_\alpha^z = U_\alpha^z(T)$ es la función de partición de la especie emisora (elemento α , ionización z). La representación de $\ln[\varepsilon\lambda_0 / (A_{ki}g_k)]$ en función de E_k , denominada diagrama de Boltzmann, conduce a una línea recta de pendiente negativa $-1/(kT)$, de la cual puede obtenerse la temperatura.

- 10 Además, en LTE, los valores locales de la temperatura y la densidad de electrones N_e determinan mediante la ley de Saha la relación entre las densidades numéricas de especies en estados consecutivos de ionización

$$S^{10} = \frac{N_\alpha^1}{N_\alpha^0} = \frac{2U_\alpha^1}{N_e U_\alpha^0} \left(\frac{mkT}{2\pi h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty^0 - \Delta E_\infty^0}{kT} \right) \quad (2)$$

donde $h = h/2\pi$, m es la masa del electrón, E_∞^0 es la energía de ionización y ΔE_∞^0 su corrección debida a interacciones en el plasma y N_e es la densidad de electrones.

- 15 Finalmente, la existencia de LTE permite utilizar la ecuación de transferencia radiativa, cuya integración conduce a la siguiente expresión para la intensidad espectral emitida por un elemento de plasma de sección transversal a la línea de visión A y longitud l a lo largo de la línea de visión

$$I(\lambda) = A \int_0^l L_p(\lambda, x) k'(\lambda, x) e^{-\int_x^l k'(\lambda, x') dx'} dx \quad (3)$$

- 20 donde $L_p(\lambda, x)$ es la radiancia de Planck para un cuerpo negro y $k'(\lambda, x)$ es el coeficiente de absorción efectivo para una posición x a lo largo de la línea de visión. Este último puede obtenerse mediante la expresión

$$k'(\lambda, x) = k_t(x) N_\alpha^z(x) V(\lambda, x) \quad (4)$$

donde $V(\lambda)$ es el perfil de la línea, dado por un perfil de Voigt normalizado de anchura Doppler $\Delta\lambda_D$ y anchura Lorentziana $\Delta\lambda_L$, y se ha definido el coeficiente k_t , dependiente de los datos atómicos de la transición y de la temperatura, mediante

$$k_t = \frac{e^2 \lambda_0^2}{4\varepsilon_0 mc^2} f \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{U} \left(1 - e^{-\frac{E_k - E_i}{kT}} \right) \quad (5)$$

siendo ε_0 la permitividad del espacio vacío, g_i y E_i la degeneración y energía del nivel inferior y f la fuerza de oscilador.

La intensidad detectada para una línea espectral emitida por el elemento de plasma se obtiene por integración de la intensidad espectral

$$I = \beta \int_{\text{línea}} I(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

donde β es el factor instrumental del sistema, definido como el número de recuentos obtenido por vatio de radiación acumulada.

En el caso de un plasma homogéneo, tras realizar la integral de la ecuación (3), la ecuación (6) se convierte en

$$I = \beta AL_P \int_{\text{línea}} (1 - e^{-\tau(\lambda)}) d\lambda \quad (7)$$

donde $L_P = L_P(\lambda_0)$ y $\tau(\lambda)$ es la profundidad óptica, dada por

$$\tau(\lambda) = k'(\lambda)l = k_i N_\alpha^z l V(\lambda) \quad (8)$$

- 5 En los plasmas inducidos por láser, debido a la elevada densidad de electrones, puede asumirse generalmente que el principal mecanismo de ensanchamiento de las líneas espectrales es el efecto Stark. En consecuencia, la anchura Lorentziana de una línea espectral puede obtenerse, si se conoce su anchura Stark, a partir de la densidad de electrones N_e . A la inversa, a partir de la medida en el espectro experimental de la anchura Lorentziana de una línea cuya anchura Stark sea suficientemente grande y se conozca con precisión, puede determinarse la densidad de electrones en el plasma.

Es importante subrayar que la temperatura que aparece en las ecuaciones (1) y (2) es la temperatura local en el plasma. Cuando, como es habitual en la técnica LIBS, se determina la temperatura mediante diagramas de Boltzmann contruidos a partir de la intensidad de líneas medida con integración espacial, se obtiene un valor de la temperatura que resulta de un promedio pesado por el coeficiente de emisión dentro de la región desde la que se produce la emisión del espectro. En particular, la temperatura medida con líneas de átomos neutros es distinta de la obtenida a partir de líneas de iones de carga unidad, dado que los dos estados de ionización ocupan regiones diferentes del plasma. Lo mismo sucede con la densidad de electrones, (o la anchura Lorentziana relacionada con ella) cuando se obtiene a partir del perfil experimental medido con integración espacial. b) Descripción del procedimiento de análisis de composiciones objeto de la invención b1) Definición de las curvas y gráficas $C\sigma$

- 20 Para introducir la nueva relación funcional entre las intensidades de línea y las concentraciones en el material, consideramos inicialmente un modelo de plasma homogéneo.

Suponemos que el plasma inducido por láser está formado únicamente por átomos neutros e iones de carga unidad. La densidad numérica de un elemento α en el plasma será

$$N_\alpha = N_\alpha^0 + N_\alpha^1 \quad (9)$$

- 25 siendo N_α^0 y N_α^1 las densidades de átomos neutros e iones de carga unidad, respectivamente. Suponiendo que la estequiometría se mantiene en el proceso de ablación, de forma que es la misma en el plasma que en el material, se satisface la relación

$$C = 10^2 \frac{N_\alpha}{N} \quad (10)$$

- 30 donde N es la densidad total, incluyendo átomos e iones de carga unidad de todos los elementos en el plasma y C es la concentración del elemento en el material, expresada en porcentaje atómico (at. %). De las ecuaciones (2) y (9) se deduce que las densidades de átomos neutros e iones en el plasma pueden expresarse como

$$N_\alpha^z = r_i N_\alpha \quad (11)$$

donde r_i es un factor de ionización, definido de la siguiente forma:

$$r_i = \frac{1}{1 + S^{10}} \quad \text{para átomos neutros} \quad (12)$$

$$r_i = \frac{1}{1 + \frac{1}{S^{10}}} \quad \text{para iones de carga unidad} \quad (13)$$

Sustituyendo las ecuaciones (10) y (11) en la ecuación (8), la profundidad óptica puede expresarse como

$$\tau(\lambda) = 10^{-2} C N l k_i r_i V(\lambda) \quad (14)$$

Definimos una profundidad óptica promediada sobre el perfil de la línea mediante la expresión

$$\tau_l = \frac{1}{\Delta\lambda_L} \int_{line} \tau(\lambda) d\lambda = 10^{-2} C N l k_i r_i \frac{1}{\Delta\lambda_L} \quad (15)$$

y una sección transversal de la línea mediante

$$\sigma_l = \frac{k_i r_i}{\Delta\lambda_L} \quad (16)$$

La relación entre las cantidades τ_l y σ_l es la siguiente

$$\tau_l = 10^{-2} C N l \sigma_l \quad (17)$$

Utilizando la ecuación (14) para la profundidad óptica y la definición de σ_l dada por la ecuación (16), la ecuación (7) proporciona una relación funcional entre la intensidad de una línea y la concentración del elemento emisor en el material, válida para todos los elementos, que denominamos curva $C\sigma$, y que puede expresarse en forma compacta como

$$\frac{I}{L_p \Delta\lambda_L} = f(10^{-2} C \sigma_l) \quad (18)$$

En el límite de profundidad óptica pequeña ($C\sigma_l \rightarrow 0$), esta expresión tiende a una relación lineal

$$\frac{I}{L_p \Delta\lambda_L} = \beta A N l 10^{-2} C \sigma_l \quad (19)$$

La curva $C\sigma$ dada por la ecuación (18) depende de los parámetros N_e , T , Nl y βA . Puede calcularse por integración numérica según la ecuación (7) a partir del perfil de Voigt $V(\lambda)$ y representarse gráficamente. La figura 2 muestra dichas curvas calculadas para una anchura Doppler típica $\Delta\lambda_D = 0,3 \text{ \AA}$ y anchuras Lorentzianas $\Delta\lambda_L$ en un rango desde $0,01 \text{ \AA}$ hasta $1 \text{ \AA}$. En esta gráfica se ha usado $L_p = 1$, $\beta A N l = 1$ y valores típicos de $C\sigma_l$. Como puede verse, excepto en el caso de una anchura Lorentziana pequeña del orden de $0,01 \text{ \AA}$, poco habitual en plasmas inducidos por láser, las curvas son muy próximas, tendiendo a la misma relación lineal, dada por la ecuación (19), en el límite de profundidad óptica pequeña.

La existencia de una curva $C\sigma$ que, para valores de profundidad óptica próximos al límite delgado, es similar para líneas de distinta anchura Lorentziana (dada una cierta anchura Doppler), sugiere la realización de una gráfica de los datos experimentales con $I / (L_p \Delta\lambda_L)$ en el eje de ordenadas y $10^{-2} C \sigma_l$ en el eje de abscisas, que denominamos gráfica $C\sigma$.

El procedimiento de análisis objeto de esta invención incluye la obtención de los parámetros característicos de la parte del plasma cuya radiación es detectada por el sistema. Se proponen procedimientos denominados de caracterización que permiten, utilizando las gráficas y curvas $C\sigma$, obtener dichos parámetros a partir de los espectros detectados. b2) Modelo de plasma no homogéneo

Mediante la obtención de los parámetros del plasma a partir de medidas de espectros realizadas con integración espacial y utilizando las curvas $C\sigma$ definidas en la ecuación (18) y calculadas mediante un modelo homogéneo, a través de las ecuaciones (7) y (14), los parámetros N_e , T , Nl y βA que se deducen son diferentes para líneas de átomos neutros e iones. Esto es debido a que el plasma es en realidad un medio no homogéneo y la emisión de líneas de los dos estados de ionización proviene de regiones distintas del plasma. Por tanto, en toda la descripción que sigue, es necesario considerar por separado dos gráficas y curvas $C\sigma$, una para la región emisoras de líneas de átomos neutros y otra para la de líneas de iones de carga unidad. Los parámetros para átomos neutros se designarán con el superíndice $z = 0$, y los de iones con $z = 1$.

Para describir el plasma no homogéneo, realizamos un modelo que represente las distribuciones espaciales de

densidad de electrones, temperatura y densidad total de átomos e iones en las regiones emisoras del plasma correspondientes a átomos neutros e iones de carga unidad. En este modelo, la región emisora se divide en elementos, cada uno con una cierta área transversal a la línea de visión o dirección de propagación de la radiación desde el plasma hasta el componente del sistema LIBS que recoge dicha radiación. Estos elementos, se dividen a su vez en zonas a lo largo de la línea de visión. Dentro de cada una de estas zonas, los parámetros del plasma se suponen homogéneos y existe un cierto valor del coeficiente de absorción efectivo (4). La figura 3 muestra un ejemplo de modelo no homogéneo, formado por dos elementos, uno interior comprendiendo dos zonas de

coeficientes k'_1 y k'_2 , longitudes l_1 y l_2 y áreas iguales $A_1 = A_2$, rodeado de otro elemento exterior con una sola zona de coeficiente k'_3 , longitud $l_3 = l_1 + l_2$ y área A_3 . En la figura se representa también la parte de la región emisora del plasma cuya radiación es acumulada por la rendija del espectrómetro y por tanto detectada por el sistema LIBS en la configuración de la figura 1. La parte del plasma cuya emisión se detecta puede ser diferente si varía la configuración del sistema, por ejemplo, si se utiliza un cable de fibra óptica para recoger la luz del plasma. Puesto que en este modelo no homogéneo se describen de forma separada las regiones emisoras de átomos neutros e iones, para definir la geometría del modelo se utilizan las longitudes l_j^z y las áreas transversales A_j^z , donde el subíndice j define las zonas y el superíndice es $z = 0$ para la región emisora de líneas de átomos neutros y $z = 1$ para la de iones.

Dado un modelo, para obtener la curva $C\sigma$ (18) correspondiente a una de las regiones emisoras, sea de líneas de átomos neutros o de iones, se calcula primero la integral espacial a lo largo de la línea de visión de la ecuación de transferencia radiativa, dada por la ecuación (3), para cada elemento de plasma de dicha región. La intensidad espectral resultante de la integración con el modelo no homogéneo depende de las profundidades ópticas

$\tau_j^z = k_j'^z l_j^z$ de las distintas zonas, por lo que, de la misma forma que en el modelo homogéneo [ecuación (14)], en cada zona la densidad total N_j^z aparece multiplicada por la longitud l_j^z , en forma de un único parámetro $(NI)_j^z$.

Asimismo, se considera en cada zona un parámetro $(\beta A)_j^z$ que incluye el área transversal de cada zona y el factor instrumental. La intensidad de línea se obtiene integrando en longitudes de onda la intensidad espectral según la ecuación (6), sumando el resultado para todos los elementos de la región emisora.

De la discusión anterior se deduce que el conjunto de parámetros necesario para calcular la curva $C\sigma$ con el modelo

no homogéneo comprende las densidades de electrones $N_{e,j}^z$, las temperaturas T_j^z , y los parámetros $(NI)_j^z$ y $(\beta A)_j^z$. Para describir mejor la distribución real de parámetros en el plasma, puede utilizarse un modelo con más zonas, si bien esto incrementa obviamente el número de parámetros.

Las curvas $C\sigma$ para el modelo no homogéneo tienden a las obtenidas para un modelo homogéneo cuando el producto $\tau_l \Delta \lambda_L \rightarrow 0$. En consecuencia, con el fin de que las curvas $C\sigma$ para el modelo no homogéneo coincidan en una curva única en el límite ópticamente delgado, a la hora de obtener las abscisas y ordenadas de las gráficas $C\sigma$ (18), las cantidades σ_l , L_P y $\Delta \lambda_L$ se calculan para los valores de temperatura y densidad de electrones deducidos

de la aplicación del modelo homogéneo, al igual que la cantidad $\tau_l \Delta \lambda_L$ usada para evaluar la validez del modelo. Cuanto más realista es la distribución de parámetros utilizada en el modelo no homogéneo, el valor límite de $\tau_l \Delta \lambda_L$ compatible con la validez del modelo puede considerarse mayor.

b3) Pasos del procedimiento

El procedimiento propuesto se basa en el ajuste de las gráficas $C\sigma$ para las regiones emisoras de átomos neutros e iones de carga unidad, construidas a partir de los datos de intensidades medidas para un conjunto de líneas espectrales seleccionadas. Para realizar el ajuste, se comparan en un proceso iterativo las gráficas $C\sigma$ medidas con las curvas $C\sigma$ calculadas. A continuación, se describen detalladamente los pasos:

El procedimiento de análisis, cuyo diagrama de flujo se muestra en la figura 4, tiene como resultado la composición elemental de muestras de un material. El proceso comienza con la obtención de los parámetros característicos de la

parte del plasma cuya radiación es detectada por el sistema, incluyendo los parámetros $N_{e,j}^z$, T_j^z , $(NI)_j^z$ y $(\beta A)_j^z$. ($z = 0, 1$; $j = 0, 1, \dots, n$), así como la obtención del valor límite $(\tau_l \Delta \lambda_L)_{\lim}^z$ que determina la validez del

modelo no homogéneo de n zonas. El superíndice es $z = 0$ para la región emisora de líneas de átomos neutros y $z = 1$ para la de iones, mientras que el subíndice se ha definido como $j = 0$ para los valores obtenidos con el modelo homogéneo, y como $j = 1, \dots, n$ para los valores correspondientes al modelo no homogéneo de n zonas. La obtención de los parámetros y valor límite mencionados se realiza por tres procedimientos alternativos que se describen a continuación.

Se realiza una selección de líneas espectrales de átomos e iones de los elementos de interés, obteniendo sus datos atómicos para, en el siguiente paso, calcular la sección transversal del línea σ_i mediante la ecuación (16), utilizando

en el cálculo la temperatura T_0^z y densidad de electrones $N_{e,0}^z$. Tras la medida de las intensidades de las líneas seleccionadas, se construyen dos gráficas $C\sigma$, una para átomos neutros y otra para iones, introduciendo un valor inicial arbitrario de las concentraciones. Después, se lleva a cabo un proceso de ajuste mediante un algoritmo iterativo de comparación de dichas gráficas y las curvas $C\sigma$. El cálculo de las curvas se realiza mediante la ecuación (18), donde la intensidad se determina integrando en longitudes de onda las intensidades espectrales obtenidas mediante la integración espacial de la ecuación de transferencia radiativa, según la ecuación (3). En este cálculo se utilizan los parámetros característicos obtenidos en el primer paso del proceso, definidos para un modelo de n zonas. El proceso de ajuste proporciona, al finalizar la iteración, las concentraciones de los elementos.

El procedimiento continúa con la eliminación de datos de las gráficas $C\sigma$ que, debido a la falta de validez del modelo de n zonas utilizado para determinar la intensidad para ese dato, contribuyan negativamente a la precisión de las concentraciones obtenidas. Para ello, se calcula para cada dato la profundidad óptica de línea según la ecuación (17), introduciendo las concentraciones resultantes del ajuste anterior. A continuación, se evalúa para todos los datos la siguiente condición para la validez del modelo de plasma utilizado

$$\tau_i \Delta \lambda_L \leq (\tau_i \Delta \lambda_L)_{\lim} \quad (20)$$

donde $(\tau_i \Delta \lambda_L)_{\lim}$ es el valor límite para el cual es válido el modelo. En caso de no cumplirse dicha condición para todos los datos, se elimina del proceso el dato para el cual la cantidad $\tau_i \Delta \lambda_L$ sea mayor. Tras la eliminación del dato, se realiza de nuevo el ajuste, desarrollándose un proceso iterado que finaliza cuando todos los datos cumplen la condición (20). Al finalizar el proceso, se obtienen las concentraciones de los elementos en el material.

Se proponen tres procedimientos alternativos para la obtención de los parámetros característicos en el primer paso del procedimiento de análisis, que se describen seguidamente.

1. Caracterización utilizando muestras estándar

Este procedimiento, cuyo diagrama de flujo se muestra en la figura 5, puede utilizarse en el caso de disponer de al menos una muestra con al menos un elemento con concentración conocida, denominada muestra estándar.

Se comienza realizando, a partir de los espectros obtenidos para las muestras estándar, la selección de elementos presentes en las muestras para los que se detecte un conjunto de líneas espectrales de átomos neutros e iones cuyos datos atómicos sean conocidos, que seleccionamos como líneas para la caracterización, obteniendo sus

datos atómicos. Se realiza una estimación de valores iniciales de los parámetros $N_{e,0}^z$, T_o^z ($z = 0, 1$). Esta estimación puede realizarse, para la densidad de electrones $N_{e,0}^z$, por el procedimiento basado en el ensanchamiento Stark de líneas de emisión presentes en los espectros y, para la temperatura T_o^z , mediante el procedimiento de diagramas de Boltzmann.

El siguiente paso es el cálculo de valores iniciales de las secciones transversales de línea σ_i definidas en la ecuación (16), introduciendo en el cálculo la temperatura y densidad de electrones estimadas. Tras medir las intensidades de las líneas seleccionadas para las distintas muestras, se construyen dos gráficas $C\sigma$ una para átomos neutros y otra para iones, realizadas utilizando las líneas y concentraciones de elementos seleccionadas, e introduciendo los valores iniciales de las secciones transversales de línea σ_i . Después, se lleva a cabo un proceso de ajuste similar al utilizado en el procedimiento de análisis, con la diferencia de que en este caso el ajuste proporciona, al finalizar la

iteración, los parámetros $N_{e,0}^z$, T_o^z , $(NI)_0^z$, $(\beta A)_0^z$ ($z = 0, 1$), así como nuevos valores de las secciones transversales de línea σ_i . En el proceso de ajuste, el cálculo de las curvas $C\sigma$ se realiza con un modelo homogéneo, calculando las intensidades mediante las ecuaciones (7) y (14).

El procedimiento continúa con un proceso realizado para cada una de las dos gráficas $C\sigma$ de eliminación de datos que, debido a la falta de validez del modelo homogéneo, contribuyan negativamente a la precisión de los parámetros obtenidos. Para ello, se calcula para cada dato la profundidad óptica de línea según la ecuación (17), introduciendo

la sección transversal de línea resultante del ajuste anterior y la concentración del elemento. Del ajuste de la gráfica $C\sigma$ realizado, resulta un valor de chi-cuadrado (χ^2) del ajuste. Se inicia un proceso iterado eliminando el dato para el cual la cantidad $\tau_l \Delta \lambda_L$ sea mayor. Tras la eliminación del dato, se realiza de nuevo el ajuste, resultando un nuevo valor de χ^2 . El proceso iterado de eliminación de datos continúa hasta que se alcance la convergencia de χ^2 . Al finalizar el proceso, se obtienen el valor final de los parámetros para el modelo homogéneo, así como los valores finales de las secciones transversales de línea σ_l .

Con el fin de que los parámetros se aproximen más a los reales, lo que permite incluir en las gráficas $C\sigma$ datos cuyo valor de la cantidad $\tau_l \Delta \lambda_L$ sea superior, se considera a continuación un modelo de plasma no homogéneo. Con este modelo, se repiten los pasos de ajuste de las gráficas $C\sigma$ y de eliminación de datos descritos en los párrafos

anteriores, resultando los parámetros $N_{e,j}^z$, T_j^z , $(NI)_j^z$ y $(\beta A)_j^z$ ($j = 1, \dots, n$) correspondientes a las n zonas del modelo. Tras finalizar el proceso iterado de eliminación de datos, se obtiene el valor límite $(\tau_l \Delta \lambda_L)_{\lim}$ para la validez del modelo no homogéneo de n zonas.

2. Caracterización sin utilizar muestras estándar

En este procedimiento, cuyo diagrama de flujo se muestra en la figura 6, se utiliza una muestra del material de interés, de la que se desconoce la composición. El proceso es similar a la caracterización utilizando muestras estándar, con algunas diferencias que se describen a continuación.

El procedimiento comienza con la selección líneas espectrales a partir del espectro obtenido para la muestra utilizada. En este caso, el conjunto de líneas seleccionadas debe incluir todos los elementos α para los que se detectan líneas en el espectro. Se obtienen los datos atómicos de las líneas seleccionadas. Se continúa realizando

la estimación inicial de la densidad de electrones $N_{e,0}^z$ y la temperatura T_o^z , que puede realizarse para la densidad de electrones mediante el ensanchamiento Stark de líneas de emisión y para la temperatura, mediante el procedimiento de diagramas de Boltzmann.

Tras el cálculo de valores iniciales de las secciones transversales de línea σ_l y la medida de las intensidades de las líneas seleccionadas, se construyen las dos gráficas $C\sigma$ en las que en este caso se define el eje de abscisas con $C = 1$. Después, se lleva a cabo el proceso de ajuste con un modelo homogéneo, resultando del ajuste los parámetros $N_{e,0}^z$, T_o^z , $(\beta A)_0^z$, así como el producto $C_\alpha (NI)_0^z$ de la concentración del elemento α por el parámetro $(NI)_0^z$ y nuevos valores de las secciones transversales σ_l .

El procedimiento continúa con el cálculo de las cantidades $\tau_l \Delta \lambda_L$ y el proceso iterativo de eliminación de datos, resultando los valores finales de los parámetros $N_{e,0}^z$, T_o^z , $(\beta A)_0^z$ y el producto $C_\alpha (NI)_0^z$. Para obtener el parámetro $(NI)_0^z$, se realiza una normalización de las concentraciones, dada por la ecuación

$$\sum_{\alpha} C_{\alpha} = 100 \quad (21)$$

de la cual se deduce

$$(NI)_0^z = 10^{-2} \sum_{\alpha} \left[C_{\alpha} (NI)_0^z \right] \quad (22)$$

El proceso de ajuste y eliminación de datos se realiza ahora con el modelo no homogéneo, proporcionando los parámetros $N_{e,j}^z$, T_j^z , $(\beta A)_j^z$, así como el producto $C_{\alpha} (NI)_j^z$ ($j = 1, \dots, n$). Tras finalizar el proceso iterado de eliminación de datos, se obtiene el valor límite $(\tau_l \Delta \lambda_L)_{\lim}$ para el que es válido el modelo no homogéneo de n zonas. La aplicación de la normalización (21) permite en este caso la determinación del parámetro $(NI)_j^z$, que resulta ser

$$(NI)_j^z = 10^{-2} \sum_{\alpha} \left[C_{\alpha} (NI)_j^z \right] \quad (23)$$

3. Utilización de parámetros característicos conocidos

En el caso de conocer los parámetros característicos $N_{e,j}^z$, T_j^z , $(NI)_j^z$ y $(\beta A)_j^z$ ($j = 0, 1, \dots, n$), así como el valor

límite $(\tau_l \Delta \lambda_L)_{\text{lim}}^z$ ($z = 0, 1$), por ejemplo, por haberse realizado una caracterización previa, pueden tomarse estos valores en el primer paso del procedimiento de análisis.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de análisis cuantitativo para el análisis de la composición elemental de materiales mediante espectroscopía de plasma inducido por láser, conocida como técnica LIBS, en el que se determinan las concentraciones de los elementos que componen un conjunto de muestras de materiales a partir de los cuales puede generarse un plasma inducido por láser que emite radiación, donde el procedimiento comprende los siguientes pasos:

1. un paso de obtención de los parámetros característicos de la parte del plasma cuya radiación es detectada por el sistema, incluyendo dichos parámetros la densidad de electrones $N_{e,j}^z$, la temperatura T_j^z , el producto $(NI)_j^z$ de la densidad total N , incluyendo átomos e iones con una carga unidad para todos los elementos

presentes en la muestra, por la longitud l a lo largo de la línea de visión y el producto $(\beta A)_j^z$ del área A transversal a la línea de visión por el factor instrumental β del sistema, definido como el número de recuentos obtenido por vatio de radiación acumulada, estando definidos los valores de los parámetros para distintos valores de los índices (j, z) , el índice z tomando los valores $z = 0$ para la región emisora de líneas de átomos neutros y $z = 1$ para la región emisora de iones de carga unidad, el índice j tomando los valores $j = 0, 1, \dots, n$, correspondiendo el índice $j = 0$ a un modelo de plasma denominado modelo de plasma homogéneo, en el que las regiones emisoras de líneas de átomos neutros e iones de carga unidad se consideran homogéneas y correspondiendo los valores $j = 1, \dots, n$ a un modelo denominado modelo no homogéneo, en el que las regiones emisoras de líneas de átomos neutros e iones con carga unidad se dividen en un número n de zonas, cada una de ellas considerada homogénea, definiendo el subíndice j el valor del parámetro en cada zona, obteniéndose

también el valor límite para la validez del modelo no homogéneo de n zonas $(\tau_l \Delta \lambda_L)_\text{lim}^z$, con $z = 0, 1$, del producto $\tau_l \Delta \lambda_L$, donde τ_l es la profundidad óptica de línea, definida por

$$\tau_l = 10^{-2} C (NI)_0^z \sigma_l$$

donde C es la concentración del elemento en el material expresada en porcentaje atómico (at. %), donde σ_l es la sección transversal de línea, dada por la ecuación

$$\sigma_l = \frac{k_l r_i}{\Delta \lambda_L}$$

donde $\Delta \lambda_L$ es la anchura Lorentziana de la línea, determinada multiplicando la anchura Stark w por la densidad de electrones $N_{e,0}^z$, donde k_l es

$$k_l = \frac{e^2 \lambda_0^2}{4 \epsilon_0 m c^2} f \frac{g_i e^{\frac{E_i}{kT}}}{U} \left(1 - e^{\frac{E_k - E_i}{kT}} \right)$$

donde e es la carga elemental, ϵ_0 es la permitividad del espacio vacío, m es la masa del electrón, k es la constante de Boltzmann, λ_0 es la longitud de onda central de la transición, g_i es la degeneración del nivel inferior, E_i y E_k son las energías del nivel inferior y superior, f es la fuerza de oscilador, U es la función de partición de la especie emisora y r_i es el factor de ionización, definido de la siguiente forma

$$r_i = \frac{1}{1 + S^{10}} \quad \text{para átomos neutros}$$

$$r_i = \frac{1}{1 + \frac{1}{S^{10}}} \quad \text{para iones con una carga unidad}$$

donde S^{10} es la relación, dada por la ley de Saha, entre la densidad de iones de carga unidad y la densidad de átomos neutros;

2. un paso de selección de líneas espectrales de átomos neutros e iones de carga unidad de los elementos de

interés, obteniendo sus datos atómicos, que incluyen λ_0 , g_i , E_i , E_k , f y w ;

3. un paso de cálculo de las secciones transversales de línea σ_i para las líneas seleccionadas en el paso

anterior, utilizándose en el cálculo la temperatura T_0^z y la densidad de electrones $N_{e,0}^z$;

4. un paso de medida de las intensidades I de las líneas espectrales seleccionadas en el paso 2;

5. un paso de determinación de las concentraciones C de los elementos de interés mediante el ajuste de dos gráficas $C\sigma$, una para átomos neutros y otra para iones de carga unidad, que se construyen utilizando las secciones transversales de línea σ_i calculadas en el paso 3, las gráficas $C\sigma$ definidas como gráficas con $I / (L_P \Delta \lambda_L)$ en el eje y, siendo $L_P = L_P(\lambda_0)$ la radiancia de Planck para un cuerpo negro calculada para la

temperatura T_0^z , y $10^{-2} C \sigma_i$ en el eje x, siendo C la concentración del elemento en el material expresada en porcentaje atómico (at. %), introduciendo un valor inicial arbitrario de las concentraciones y utilizando para realizar el ajuste un algoritmo iterativo que compara las gráficas experimentales con las curvas $C\sigma$, definidas para átomos neutros y para iones de carga unidad como relaciones funcionales en la forma de

$$\frac{I}{L_P \Delta \lambda_L} = f(10^{-2} C \sigma_i)$$

realizándose el cálculo de $I / (L_P \Delta \lambda_L)$ integrando en longitudes de onda las intensidades espectrales obtenidas mediante la integración espacial de la ecuación de transferencia de radiación con los parámetros del modelo no homogéneo de n zonas $j = 1, \dots, n$ obtenidos en el paso 1;

6. un paso de cálculo, para los datos de las gráficas $C\sigma$ resultantes del paso anterior de los productos $\tau_i \Delta \lambda_L$, utilizándose en el cálculo de τ_i las concentraciones C resultantes del paso anterior y los parámetros obtenidos en el paso 1;

7. un paso de evaluación para los datos de cada una de las dos gráficas $C\sigma$ de una condición sobre el límite de validez del modelo de plasma, dada por:

$$\tau_i \Delta \lambda_L \leq (\tau_i \Delta \lambda_L)_{\text{lim}}^z$$

siendo $(\tau_i \Delta \lambda_L)_{\text{lim}}^z$ el valor límite determinado en el paso 1 para el cual es válido el modelo no homogéneo de n

zonas utilizado, eliminándose, en caso de no cumplirse la condición, el dato para el cual la cantidad $\tau_i \Delta \lambda_L$ sea mayor;

8. repetir los pasos 5 a 7 hasta que todos los datos cumplan la condición descrita en el paso 7.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde, en caso de disponer de al menos una muestra con al menos un elemento con concentración conocida, el paso 1 se realiza mediante un proceso denominado caracterización con muestras estándar, que comprende los siguientes pasos:

a) un paso de selección de uno o varios elementos con una concentración conocida presentes en una o varias de las muestras disponibles y de selección de líneas espectrales de átomos neutros e iones con una carga unidad de dichos elementos, obteniendo sus datos atómicos;

b) un paso de estimación de un valor inicial de la densidad de electrones $N_{e,0}^z$ ($z = 0, 1$);

c) un paso de estimación de un valor inicial de la temperatura T_0^z ($z = 0, 1$);

d) un paso de cálculo de valores iniciales de las secciones transversales de línea σ_i para las líneas seleccionadas en el paso a);

e) un paso de medida de las intensidades de las líneas espectrales seleccionadas en el paso a);

f) un paso de determinación de los parámetros $N_{e,0}^z$, T_0^z , $(NI)_0^z$ y $(\beta A)_0^z$ ($z = 0, 1$) mediante el ajuste de dos gráficas $C\sigma$, una para átomos neutros y otra para iones con una carga unidad, que se construyen utilizando las líneas y concentraciones de elementos seleccionados en el paso a) e introduciendo los valores iniciales de secciones transversales de línea σ_i resultantes del paso d), utilizando para realizar el ajuste un algoritmo iterativo que compara las gráficas experimentales con las curvas $C\sigma$ calculadas con un modelo de plasma homogéneo, obteniéndose al finalizar la iteración nuevos valores de las secciones transversales de línea σ_i ;

g) un paso de cálculo para cada uno de los datos iniciales de las gráficas $C\sigma$ del paso anterior de las cantidades $\tau_i \Delta \lambda_L$, utilizándose en el cálculo los parámetros resultantes del paso anterior;

h) un paso de evaluación de la convergencia del valor de chi-cuadrado (χ^2) resultante de cada uno de los ajustes del paso f) y, en caso de no darse la convergencia, un paso de eliminación del dato para cada gráfica $C\sigma$ para el cual la cantidad $\tau_i \Delta \lambda_L$ sea mayor;

- i) repetición de los pasos f) a h), hasta la convergencia de χ^2 ;
- 5 j) un paso de determinación de los parámetros $N_{e,j}^z$, T_j^z , $(NI)_j^z$ y $(\beta A)_j^z$ ($z = 0, 1$; $j = 1, \dots, n$) mediante el ajuste de dos gráficas $C\sigma$, una para átomos neutros y otra para iones de carga unidad, que se construyen utilizando las líneas y concentraciones de elementos seleccionados en el paso a) e introduciendo los valores de secciones transversales de línea σ_l resultantes del paso anterior, utilizando para realizar el ajuste un algoritmo iterativo que compara las gráficas experimentales con las curvas $C\sigma$ calculadas con un modelo de plasma no homogéneo;
- 10 k) un paso de evaluación de la convergencia del valor de chi-cuadrado (χ^2) resultante de los ajustes del paso j) y, en caso de no darse la convergencia, un paso de eliminación del dato para cada gráfica $C\sigma$ para el cual la cantidad $\tau_l \Delta \lambda_L$ sea mayor;
- l) repetición de los pasos j) y k), hasta que todos los datos cumplan la condición establecida en el paso k);
- m) un paso de determinación del valor límite $(\tau_l \Delta \lambda_L)_{\text{lim}}^z$ ($z = 0, 1$), definido a partir de cada gráfica $C\sigma$ resultante del paso anterior como el producto $\tau_l \Delta \lambda_L$ calculado para el dato para el cual dicho producto es mayor.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde, en caso de no disponer de ninguna muestra que contenga al menos un elemento con concentración conocida, el paso 1 se realiza mediante un proceso denominado caracterización sin muestras estándar, que comprende los siguientes pasos:
- a) un paso de selección de líneas espectrales de átomos neutros e iones con una carga unidad de los elementos presentes en una muestra, obteniendo sus datos atómicos;
- 20 b) un paso de estimación de un valor inicial de la densidad de electrones $N_{e,0}^z$ ($z = 0, 1$);
- c) un paso de estimación de un valor inicial de la temperatura T_0^z ($z = 0, 1$);
- d) un paso de cálculo de los valores iniciales de las secciones transversales de línea σ_l para las líneas seleccionadas en el paso a);
- e) un paso de medida de las intensidades de las líneas espectrales seleccionadas en el paso a);
- 25 f) un paso de determinación de los parámetros $N_{e,0}^z$, T_0^z , $(\beta A)_0^z$, así como del producto $C_\alpha (NI)_0^z$ ($z = 0, 1$), mediante el ajuste de dos gráficas $C\sigma$ con $C = 1$, una para átomos neutros y otra para iones de carga unidad, que se construyen utilizando las líneas seleccionadas en el paso a), introduciendo los valores iniciales de secciones transversales de línea σ_l resultantes del paso d), utilizando para realizar el ajuste un algoritmo iterativo que compara las gráficas experimentales con las curvas $C\sigma$, calculadas con un modelo de plasma homogéneo, obteniéndose al finalizar la iteración nuevos valores de las secciones transversales de línea σ_l ;
- 30 g) un paso de cálculo para cada uno de los datos iniciales de las gráficas $C\sigma$ del paso anterior de las cantidades $\tau_l \Delta \lambda_L$, utilizándose en el cálculo los parámetros resultantes del paso anterior;
- h) un paso de evaluación de la convergencia del valor de chi-cuadrado (χ^2) resultante de cada uno de los ajustes del paso f) y, en caso de no darse la convergencia, un paso de eliminación del dato para cada gráfica $C\sigma$ para el
- 35 cual la cantidad $\tau_l \Delta \lambda_L$ sea mayor;
- i) repetición de los pasos f) a h), hasta que se cumpla la condición establecida en el paso h);
- j) un paso de normalización, en el que la suma de concentraciones para todos los elementos con una concentración significativa en la muestra debe ser igual a 100, resultando el parámetro $(NI)_0^z$;
- 40 k) un paso de determinación de los parámetros $N_{e,j}^z$, T_j^z , $(\beta A)_j^z$, así como del producto $C_\alpha (NI)_j^z$ ($z = 0, 1$; $j = 1, \dots, n$), mediante el ajuste de dos gráficas $C\sigma$ con $C = 1$, una para átomos neutros y otra para iones de carga unidad, que se construyen utilizando las líneas y concentraciones de elementos seleccionados en el paso a) e introduciendo los valores de secciones transversales de línea σ_l resultantes del paso i), utilizando para realizar el ajuste un algoritmo iterativo que compara las gráficas experimentales con las curvas $C\sigma$, calculadas con un modelo de plasma no homogéneo;
- 45 l) un paso de evaluación de la convergencia del valor de chi-cuadrado (χ^2) resultante de los ajustes del paso k) y, en caso de no darse la convergencia, un paso de eliminación del dato para cada gráfica $C\sigma$ para el cual la cantidad $\tau_l \Delta \lambda_L$ sea mayor;
- m) repetición de los pasos k) y l), hasta que se cumpla la condición establecida en el paso l);

n) un paso de determinación del valor límite $(\tau_l \Delta \lambda_L)_{\text{lim}}^z$ ($z = 0, 1$), definido a partir de cada gráfica $C\sigma$ resultante del paso anterior como el producto $\tau_l \Delta \lambda_L$ calculado para el dato para el cual dicho producto es mayor;
o) un paso de normalización, en el que la suma de concentraciones para todos los elementos con concentración significativa en la muestra debe ser igual a 100, resultando en el parámetro $(NI)_j^z$ ($z = 0, 1; j = 1, \dots, n$).

5 4. Procedimiento según la reivindicación 1, donde, en caso de disponer de los parámetros característicos de la parte del plasma cuya radiación es detectada por el sistema, el paso 1 se realiza tomando los valores de dichos parámetros.

5. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, donde el paso b) de estimación de un valor inicial de la densidad de electrones $N_{e,0}^z$, se realiza mediante el procedimiento basado en el ensanchamiento Stark.

10 6. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, donde el paso c) de estimación de un valor inicial de la temperatura T_0^z ($z = 0, 1$) se realiza mediante el procedimiento de diagramas de Boltzmann.

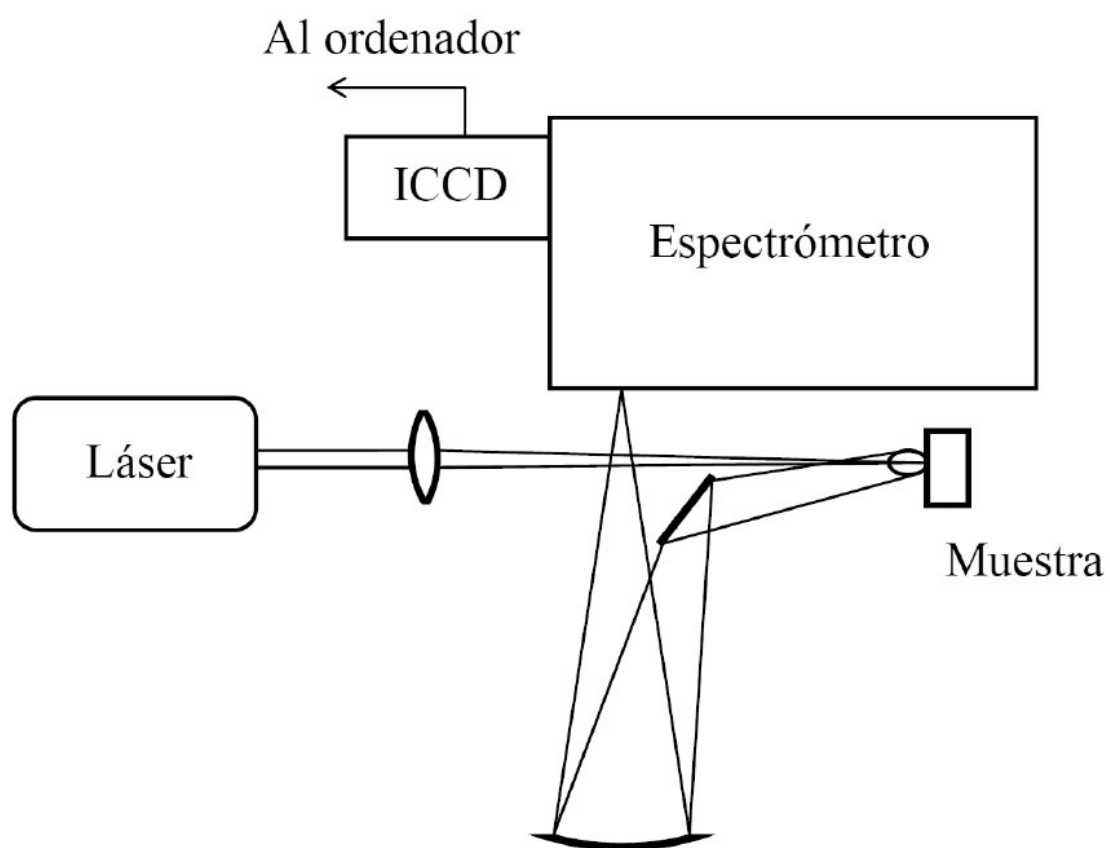


Figura 1

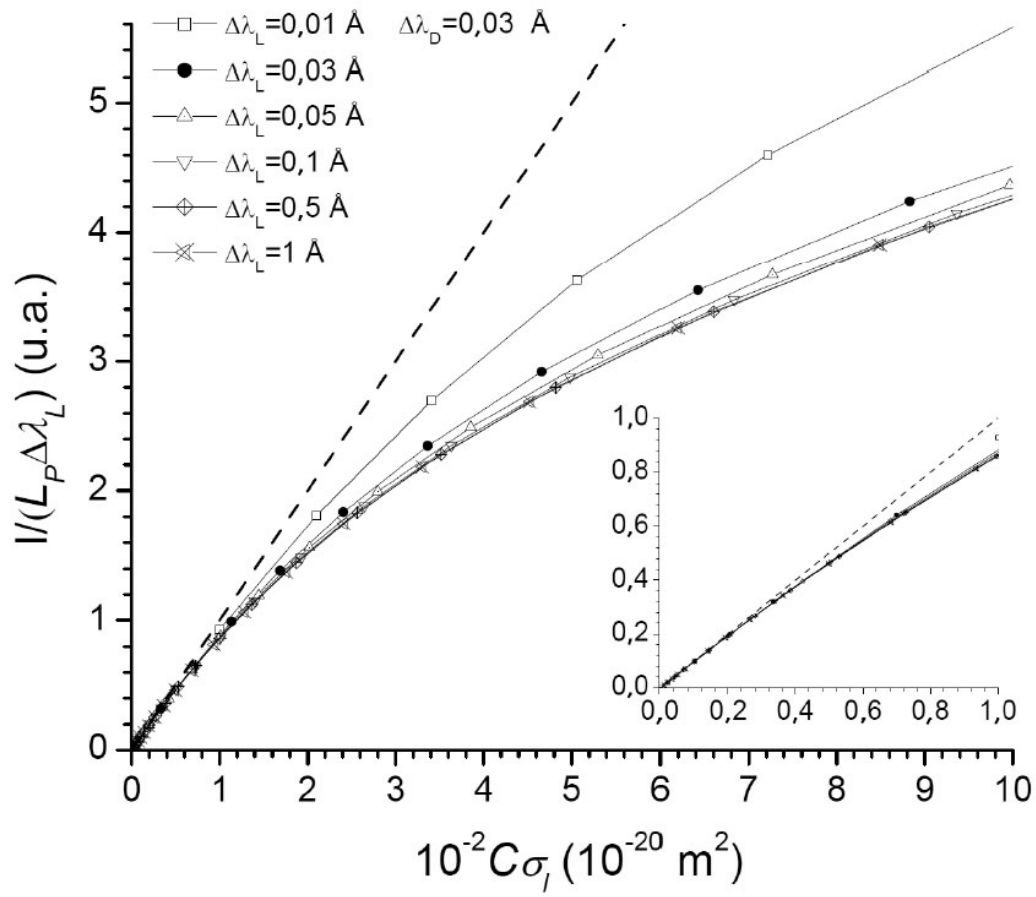


Figura 2

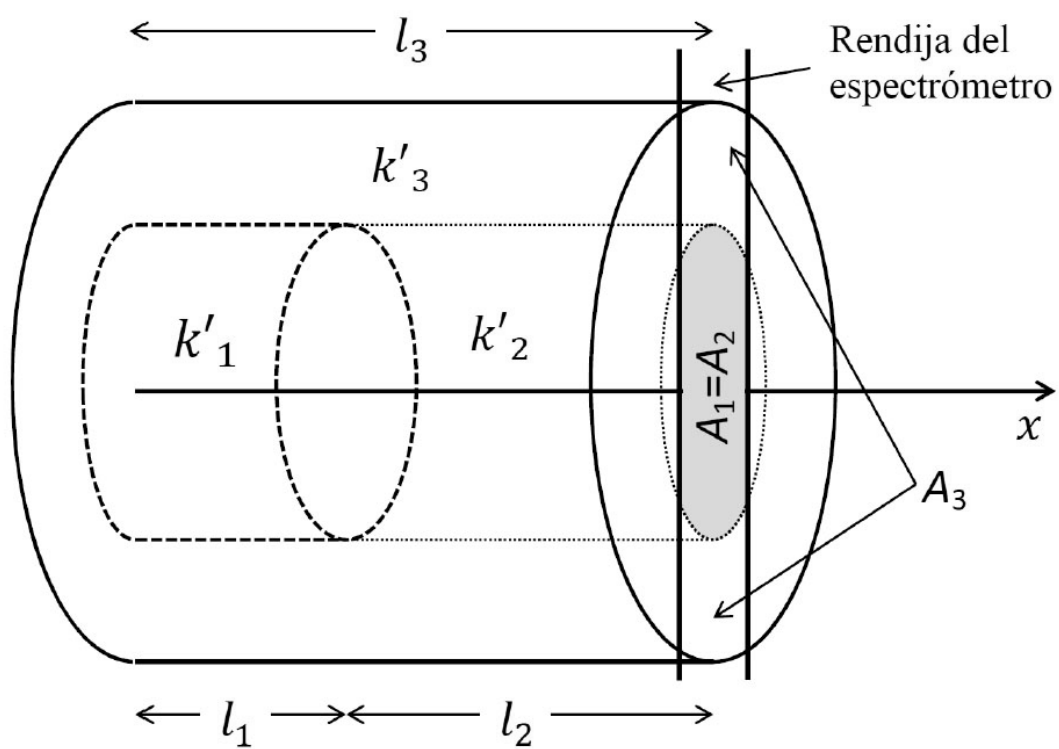


Figura 3

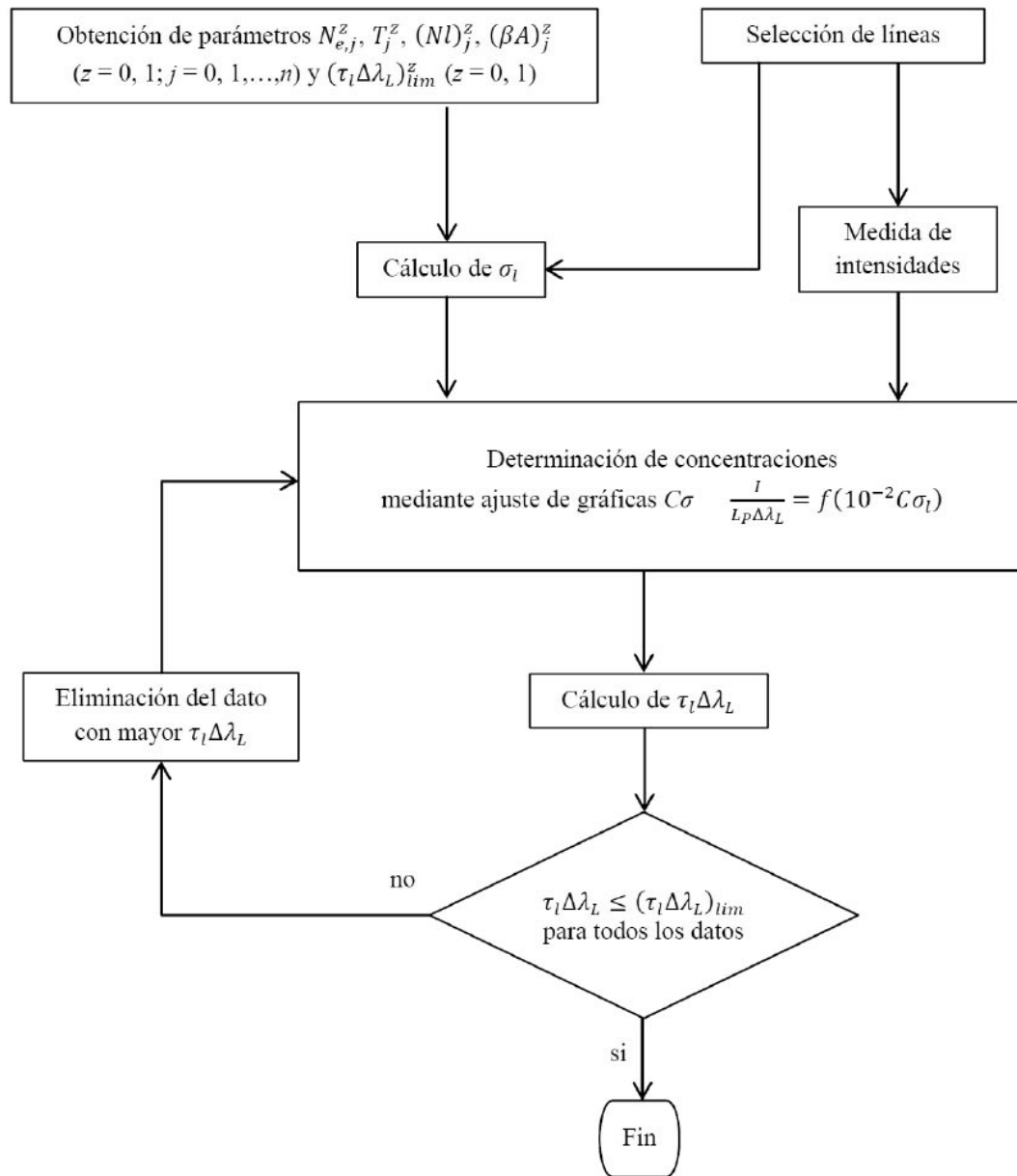


Figura 4

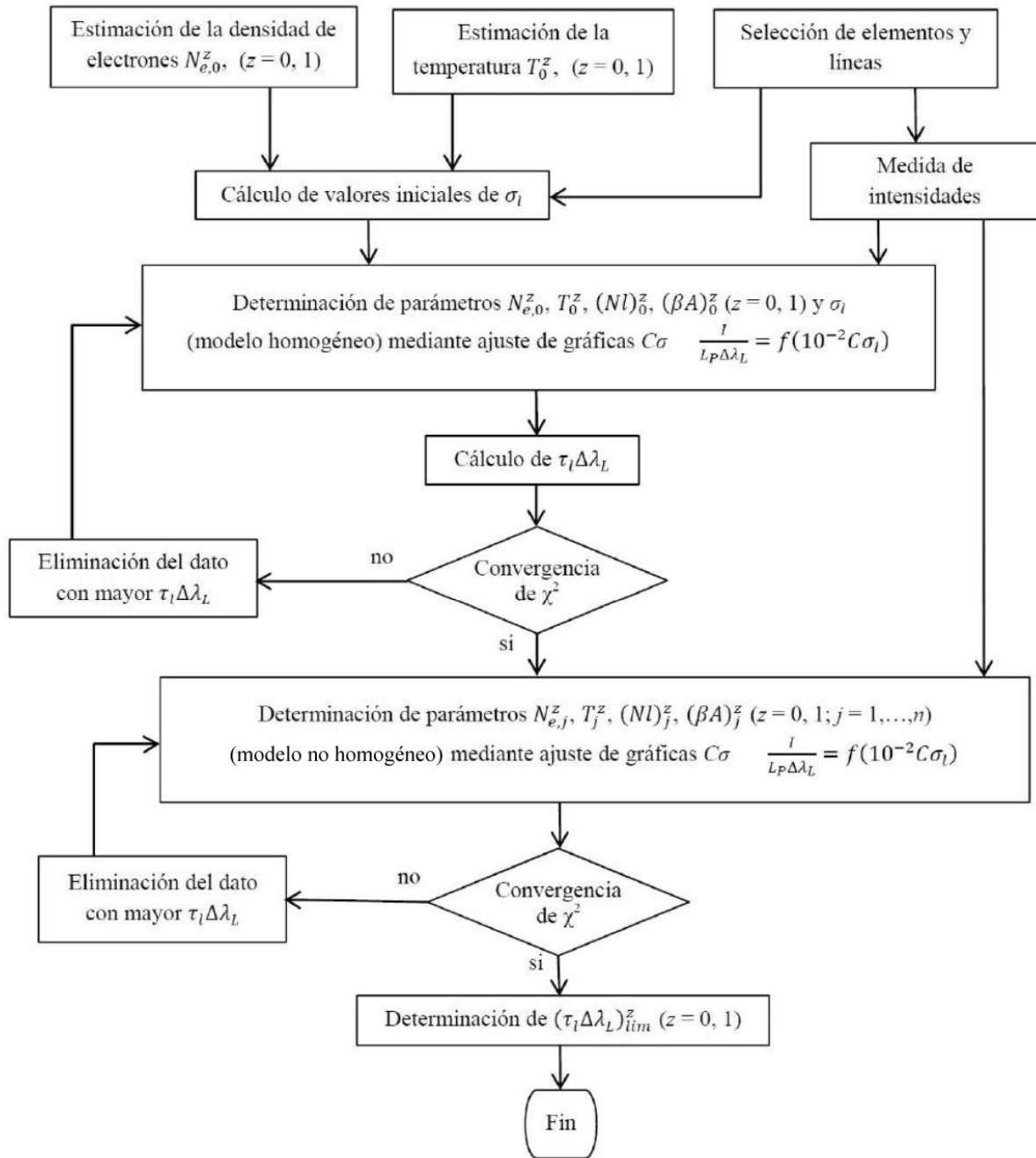


Figura 5

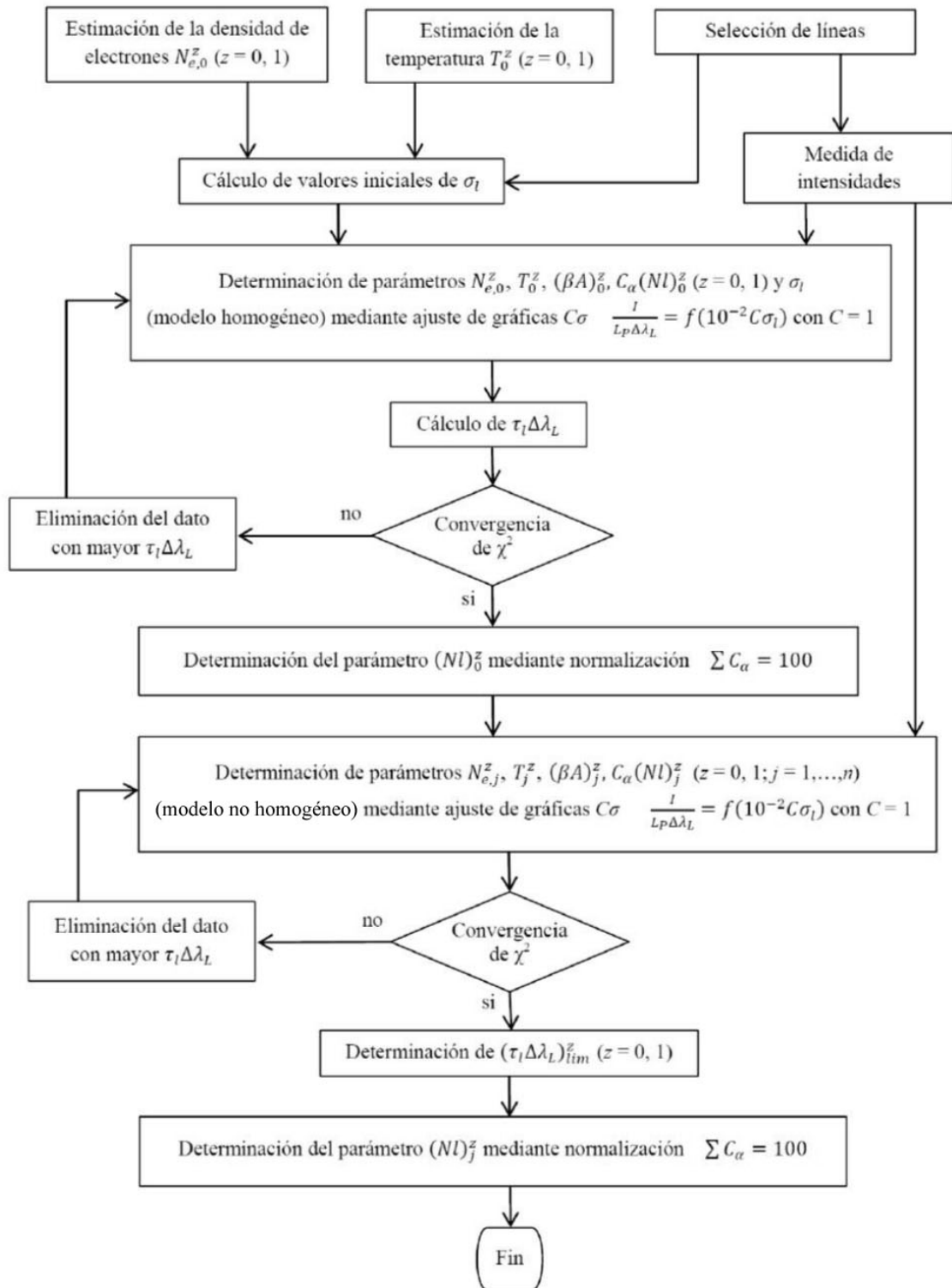


Figura 6