

# IDENTIFICACIÓN DE POLÍMEROS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE PLASMAS PRODUCIDOS POR LÁSER (LIBS)

## POLYMER IDENTIFICATION USING LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

DANIEL DÍAZ

*Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, dhdiazo@unal.edu.co*

DAVID W. HAHN

*Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Florida, Gainesville (EE.UU), dwhahn@ufl.edu*

ALEJANDRO MOLINA

*Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, amolinao@unal.edu.co*

Recibido para revisión Octubre 3 de 2008, aceptado Febrero 9 de 2009, versión final Marzo 19 de 2009

**RESUMEN:** Se espera que en Colombia en los próximos años se realicen misiones humanitarias para la remoción de Artefactos Explosivos Improvisados (AEI) para asegurar el tránsito de personas y bienes, particularmente en zonas rurales. Entre las tecnologías que apoyan las labores de desminado humanitario, la espectroscopia de emisión de plasmas producidos por láser (LIBS) tiene la capacidad de identificar explosivos y las cubiertas utilizadas en la fabricación de AEIs. En este trabajo la técnica LIBS se usó para identificar y caracterizar a nivel de laboratorio cinco polímeros que pueden ser usados en la fabricación de AEIs: polivinil cloruro, polietileno de alta densidad, polietileno tereftalato, poliestireno y polipropileno. Se utilizó el coeficiente de correlación lineal para la identificación de los polímeros. Se lograron identificar satisfactoriamente todos los polímeros al compararlos con librerías de distintas sustancias utilizando el promedio de cinco espectros en la ventana de análisis centrada en 255 nm.

**PALABRAS CLAVE:** Espectroscopia de plasmas producidos por láser, LIBS, polímeros, artefactos explosivos improvisados, AEI, desminado humanitario.

**ABSTRACT:** It is expected that in future years humanitarian missions for Improvised Explosive Devices (IED) clearance will be conducted to secure safe transit of people and goods, particularly in Colombian rural areas. Among the technologies that help humanitarian demining missions, laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) has the potential to identify explosives and the materials used in the manufacture of IED casings. In this work a laboratory LIBS system was used to identify and characterize five polymers used in IED casing: polyvinyl chloride, high density polyethylene, polyethylene terephthalate, polystyrene and polypropylene. Identification using lineal correlation was possible when polymer spectra were compared with spectra libraries of other samples and at least five single shot spectra were averaged in a spectral window centered at 255 nm.

**KEYWORDS:** Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS, polymers, IED, humanitarian demining.

### 1 INTRODUCCIÓN

Según el informe monitor de minas terrestres Colombia fue el país con mayor número de víctimas (1110) por accidentes con minas terrestres en el mundo en el período 2005-2006. En el reporte del año 2007 Colombia ocupa el mismo lugar, sin embargo no se reporta datos

exactos sobre el número de accidentes [1]. Actualmente, los perros entrenados en detección de explosivos y el desminado manual con detectores de metales son las técnicas más usadas para el desminado humanitario [2]. El problema actual de minas antipersona en Colombia se relaciona con Artefactos Explosivos Improvisados (AEI) más que con minas anti-

persona convencionales (MAP). A diferencia de las MAP, las cuales se fabrican con estándares en cuanto a materiales estructurales, explosivos y mecanismos de activación y se ubican siguiendo patrones específicos; la forma, composición y ubicación de los AEI es tan variada que no es posible asignarles características estándar para detectarlos e identificarlos.

Los detectores de metales (DM) son un componente importante de las herramientas usadas en el desminado humanitario. En teoría los DM deberían encontrar casi todas las MAP porque casi todas poseen pequeñas cantidades de metal [3]. Sin embargo, ya que los DM se ajustan para detectar cantidades mínimas de metales presentes en las MAP actuales (fabricadas en su mayoría con polímeros), los DM se hacen sensibles a metales presentes en el ambiente, lo que aumenta el número de falsas alarmas en el desminado [3]. Otras tecnologías como los radares de penetración terrestre (Ground Penetrating Radar, GPR) se han estudiado para la detección de MAP y AEI. Lopera et al. [4,5] han realizado estudios sobre los efectos de las propiedades del suelo en el desempeño de los GPR, y metodologías para mejorar el desempeño de los mismos para el caso colombiano. En estos estudios se mostró que los GPR permiten estimar la profundidad y geometría de los blancos a detectar, pueden contribuir en la detección de MAP y AEI con poco o ningún contenido de metal y se recomiendan como alternativa para acompañar a los DM en labores de desminado. Tecnologías que combinan DM y GPR se han usado para la detección de MAP. El éxito obtenido mediante un sistema dual de detección de MAP (AN/PSS-14) que combina un DM, un GPR y algoritmos de fusión de información; hace pensar que la probabilidad de detección de MAP puede mejorarse combinando varias tecnologías de detección [6]. La espectroscopia de emisión de plasmas producidos por láser (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS) es una de estas tecnologías y tiene como ventaja la posibilidad de identificar el tipo de cubierta de la MAP y los explosivos que contiene [7].

En la fabricación de AEI es común el uso de recipientes plásticos, bien sea como recipiente de albergue de los explosivos (envases de bebidas y productos alimenticios, tubos de plomería, entre

otros) o como mecanismo de detonación (jeringas, cables, etc.) [8]. Por esta razón se deben buscar nuevas tecnologías que detecten tanto metales como polímeros para usarlas en tareas humanitarias de desminado.

Los polímeros son materiales orgánicos compuestos principalmente de carbono e hidrógeno. En su fabricación se añaden varios aditivos con el fin de alterar su resistencia mecánica (Al, Fe, Mg), coloración (Ti, Cr, Mn), propiedades de ignición (S, Sb, Ba), flujo (P) o resistencia al ambiente (Si, Mo, S) [9]. La gran variedad de aditivos presentes en un polímero se ha usado como medio de discriminación de los tipos de polímeros existentes cuando se utiliza LIBS [10]. LIBS se ha usado en la identificación y discriminación de cubiertas poliméricas de MAP [7, 10, 11] y en la selección de polímeros en procesos de reciclaje y manufactura [12-17]. La idea principal del uso de LIBS como técnica de identificación de sustancias es que cada material posee un espectro LIBS único en función de su composición química. Estos espectros pueden ser comparados mediante métodos estadísticos con librerías de espectros para realizar la identificación.

LIBS utiliza un pulso láser de alta intensidad para generar un microplasma a temperaturas suficientemente altas para disociar el material en el plasma en átomos e iones. Colisiones electrónicas producen un espectro continuo que domina la emisión óptica en los primeros cientos de nanosegundos luego de la formación del plasma. A medida que la temperatura del plasma y la densidad electrónica disminuyen, 0.5 - 2  $\mu$ s luego de la formación del plasma, líneas de emisión espectrales provenientes de iones excitados aparecen en el espectro de emisión. En la última etapa del plasma (2 - 50  $\mu$ s), la emisión de líneas de átomos neutros excitados y moléculas pequeñas se presentan en el espectro de emisión. Las emisiones del plasma se conducen a un espectrómetro y a un detector, y posteriormente a un computador para su análisis. El análisis espectroscópico controlado por tiempo de la emisión atómica e iónica permite la identificación de los elementos presentes en materiales sólidos, líquidos o gaseosos. Desde sus primeros usos en la evaluación de la concentración de metales en aerosoles [18], la

aplicación de LIBS se ha considerado en ambientes como el planeta Marte [19, 20], Venus [21] y hornos industriales [22, 23]. Sus principales ventajas son: a) análisis en tiempo real, in situ, y de materiales en cualquier estado, b) se requiere poca o ninguna preparación de la muestra; c) se usan sólo pequeñas cantidades de muestra; y d) todos sus componentes son susceptibles de miniaturización.

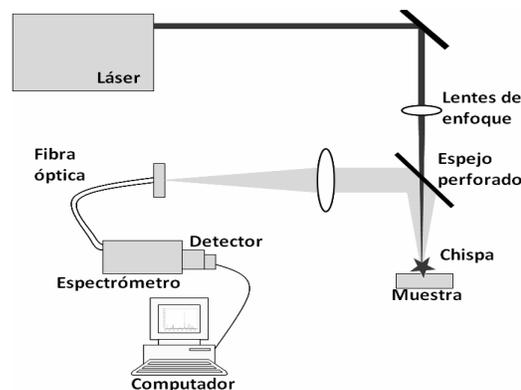
En este trabajo la técnica LIBS se usó para identificar y caracterizar a nivel de laboratorio 5 polímeros de uso común en la fabricación de AEI en Colombia. El análisis de los espectros LIBS se realizó mediante dos metodologías para la caracterización e identificación de polímeros: análisis de espectros con la correlación de Pearson (CP) y uso de cocientes de intensidad de emisión de elementos característicos de la composición de los polímeros. Se evaluó el uso un espectrómetro tipo Czerny-Turner en la identificación de polímeros. Los espectrómetros Czerny-Turner dispersan la luz en rangos cortos del espectro electromagnético, a diferencia de estudios realizados con espectrómetros tipo Echelle [14, 15] que permiten resolver gran parte del espectro de emisión atómica (180–900 nm). Los resultados muestran que LIBS permite identificar polímeros de recipientes de uso casero y fácil adquisición. Lo anterior demuestra la factibilidad de LIBS en aplicaciones de identificación de AEI elaboradas con polímeros, o en aplicaciones de selección de polímeros con fines de reciclaje.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Equipos

En la Figura 1 se muestra un esquema del equipo LIBS del laboratorio Laser-Based Diagnostic Laboratory en el Departamento de Ingeniería Mecánica y Aeroespacial (Universidad de la Florida, Gainesville-EE.UU) que se usó en este trabajo. El sistema consta de un láser Nd:YAG (Big Sky) el cual se operó a 86 mJ, con una frecuencia de 5 Hz y una duración de pulso de 10 ns. El láser se utilizó a la longitud de onda fundamental (1064 nm) y se enfocó sobre las muestras usando un lente (50 mm de diámetro) de cuarzo grado UV con distancia focal de

100 mm. La luz emitida por el plasma se captura y enfoca por un espejo perforado y un lente de cuarzo grado UV de 50 mm de diámetro sobre un extremo de una fibra óptica (Acton fiber UV-VIS bundle) que guía la radiación a un espectrómetro Acton SpectraPro 275 (2400 groves/mm grating, resolución óptica de 0.12 nm), donde la señal se resuelve espectralmente y se transmite a una cámara ICCD (Princeton Instruments 256 x 1024).



**Figura 1.** Esquema de equipo LIBS  
**Figure 1.** Schematic of LIBS system

El láser y el espectrómetro se sincronizan con un generador de pulsos Princeton Instrument. Se determinó la distancia focal óptima como la que produce el menor diámetro de la huella dejada sobre un papel sensible a la luz láser. Esta distancia fue de 0.093 m. En este trabajo se analizaron dos ventanas espectrales de 30 nm de ancho con centro en 255 y 656 nm. En la Tabla 1 se presentan todas las líneas de emisión que se consideraron en el análisis de los espectros de los polímeros. Para el procesamiento de los espectros se elaboró un programa en Matlab que permite calcular y graficar espectros promedio, seleccionar en forma aleatoria espectros individuales, comparar espectros mediante correlaciones estadísticas, medir el área bajo líneas de emisión y realizar otras operaciones estadísticas aplicadas a los espectros.

### 2.2 Muestras

Se analizaron cinco plásticos (polivinilcloruro (PVC), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y polietileno tereftalato (PETE)) provenientes de

productos comerciales de fácil adquisición: tubos de transporte de fluidos (PVC y PP) y envases para bebidas comerciales (HDPE, PS, PETE). La composición química de los polímeros estudiados se presenta en la Tabla 2. Los plásticos se lavaron y cortaron en forma rectangular y se aplanaron utilizando presión para garantizar una superficie uniforme con respecto al lente de enfoque. Las muestras de PVC y PP, obtenidas de tubos usados en plomería, no se nivelaron debido a su gran espesor. En este caso se hicieron análisis en línea recta a lo largo del eje del cilindro y análisis sobre superficies curvas y se garantizó una mínima variación en la distancia entre la muestra y el lente que enfocaba la luz láser. Durante los análisis las muestras se movieron manualmente sobre el mismo plano horizontal para lograr que cada disparo del láser incidiera en una nueva zona de la muestra.

**Tabla 1.** Líneas de emisión consideradas en los espectros de los polímeros

**Table 1.** Emission lines considered in polymers spectra

Ventana con centro en					
255 (nm)			656 (nm)		
(nm)	elemento	(nm)	elemento	(nm)	elemento
247.8	C I	261.1	Fe II	648.4	N I
248.3	Fe I	261.3	Fe II	649.1	N I
250.6	Si I	261.5	Fe II	656.3	H I
251.6	Si I	262.7	Fe II		
251.9	Si I	262.8	Fe II		
252.4	Si I	263.1	Fe II		
252.8	Si I	261.9	Ti I		
256.8	Al I	264.1	Ti I		
257.5	Al I	264.4	Ti I		
259.8	Fe II	264.6	Ti I		

### 2.3 Correlaciones Estadísticas

Un espectro LIBS se puede usar para identificar y discriminar materiales desconocidos usando correlaciones estadísticas. Los coeficientes de correlación de Pearson (lineal) y rank (de Spearman) se han usado para la identificación y clasificación de materiales. Varios espectros de un único disparo se promedian para compararlos con librerías de espectros [24, 25]. El coeficiente de Pearson (CP) y el coeficiente rank dan una

medida de la asociación entre dos variables y se expresan mediante la misma ecuación (1):

$$R = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left[ \sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2}} \quad (1)$$

donde  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $\bar{x}$  y  $\bar{y}$  representan las intensidades y las medias de las intensidades o los rangos y las medias de los rangos dependiendo del tipo de correlación, Pearson o rank respectivamente; y R el coeficiente de correlación [26]. Mientras en la correlación de Pearson los valores  $x_i$  y  $y_i$  denotan la intensidad obtenida del espectrómetro, en la correlación rank se rempazan los valores de intensidad por un número entero 1, 2, ..., n, de acuerdo con su magnitud, donde n es el número total de puntos. Cuando se tienen líneas con igual intensidad espectral, se otorga el promedio de ambos en la correlación rank. Los valores de R varían entre -1 y 1. Si el coeficiente toma un valor de 1 determina una completa correlación positiva, es decir los datos caen en una línea recta con pendiente positiva. Si los datos describen una recta con pendiente negativa, el valor de R será -1 (completa relación negativa).

**Tabla 2.** Composición química de polímeros

**Table 2.** Chemical composition of polymers

Polímero	Fórmula
PVC	$(C_2H_3Cl)_n$
HDPE	$(C_2H_4)_n$
PETE	$(C_{10}H_8O_4)_n$
PP	$(C_3H_6)_n$
PS	$(C_8H_8)_n$

Para la identificación de materiales con un único espectro se han usado pruebas estadísticas tipo t-student [14, 15, 30] ya que los coeficientes de correlación, cuando se comparan los espectros individuales con librerías de espectros, presentan una distribución normal. Estas distribuciones son consecuencia de las fluctuaciones en la intensidad del láser de disparo a disparo, ruido de los detectores y heterogeneidad de las muestras. Recientemente, Gornushkin et al. [26] concluyeron que la correlación de Pearson supera a la correlación rank ya que la pérdida de información realizando el cálculo de los coeficientes rank no se compensa por la total

capacidad de la correlación de seguir pequeñas diferencias en los espectros comparados. Siguiendo la recomendación de Gornushkin et al. [26] en este trabajo se usó el coeficiente de correlación de Pearson para realizar la identificación de los polímeros.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización

Los polímeros son compuestos de carbono e hidrógeno principalmente. Por esta razón se seleccionaron dos ventanas espectrales con centro en 255 y 656 nm que contienen las emisiones de C I (247.8 nm) e H I (656.3 nm). En la Figura 2 se muestran los espectros promedio de 77 espectros individuales de los polímeros analizados en este trabajo para la ventana con centro en 255 nm. Los espectros del PETE, PS y PVC se obtuvieron con un tiempo de retraso  $t_r = 1 \mu s$  y de integración  $t_i = 5 \mu s$ . Los espectros del HDPE y PP se obtuvieron con  $t_r = 3 \mu s$  y  $t_r = 4 \mu s$  respectivamente, y  $t_i = 1 \mu s$ . Estos parámetros se optimizaron para lograr la máxima relación señal-ruido. Los espectros poseen numerosas emisiones provenientes de los aditivos de los polímeros, con excepción del PETE en el cual las únicas emisiones visibles para varios  $t_r$  y  $t_i$  fueron las de C I (247.8 nm) y el conjunto de emisiones de Si I (250.7-252.8 nm). Las características del PETE requeridas para el envasado de productos se pueden lograr con las propiedades intrínsecas del polímero, por tanto en la fabricación del PETE no se requieren numerosos aditivos [27]. Esto explica las pocas líneas de emisión presentes en los espectros del polímero (Figura 2c). Todos los polímeros presentan emisiones de Fe II y Si I (259.8-263.1 nm). El hierro y el silicio se adicionan a los polímeros para darles propiedades de resistencia a llama, relleno y refuerzo [9]. El PVC y el PP (muestras de color blanco) poseen líneas de emisión de Ti I (261.9-264.6 nm). El Ti se agrega a los plásticos como pigmento para conferirles características de brillo, opacidad y color blanco [28].

La repetibilidad de los experimentos se evaluó calculando el coeficiente de variación (CV = desviación estándar/promedio) del área

bajo la línea de emisión de carbono C I en 247.8 nm de 5 espectros escogidos en forma aleatoria para cada uno de los polímeros. El CV fue de 4%, 6%, 8 %, 12% y 16 % para el PP, PS, PVC, HDPE y PETE respectivamente. La diferencia en los CV se atribuye a cambios en las propiedades del rompimiento de las muestras. En la Figura 3 se muestran tres espectros individuales escogidos en forma aleatoria de un total de 100 para las muestras de HDPE y PVC. Se observan variaciones considerables en la intensidad de las emisiones atómicas. Sin embargo la localización de las líneas de emisión es idéntica en los tres espectros. El incremento de la intensidad de la línea de emisión H I 656.3 nm que se muestra en la Figura 3b es un resultado aleatorio que sólo se observa en estos tres espectros y no es una tendencia constante.

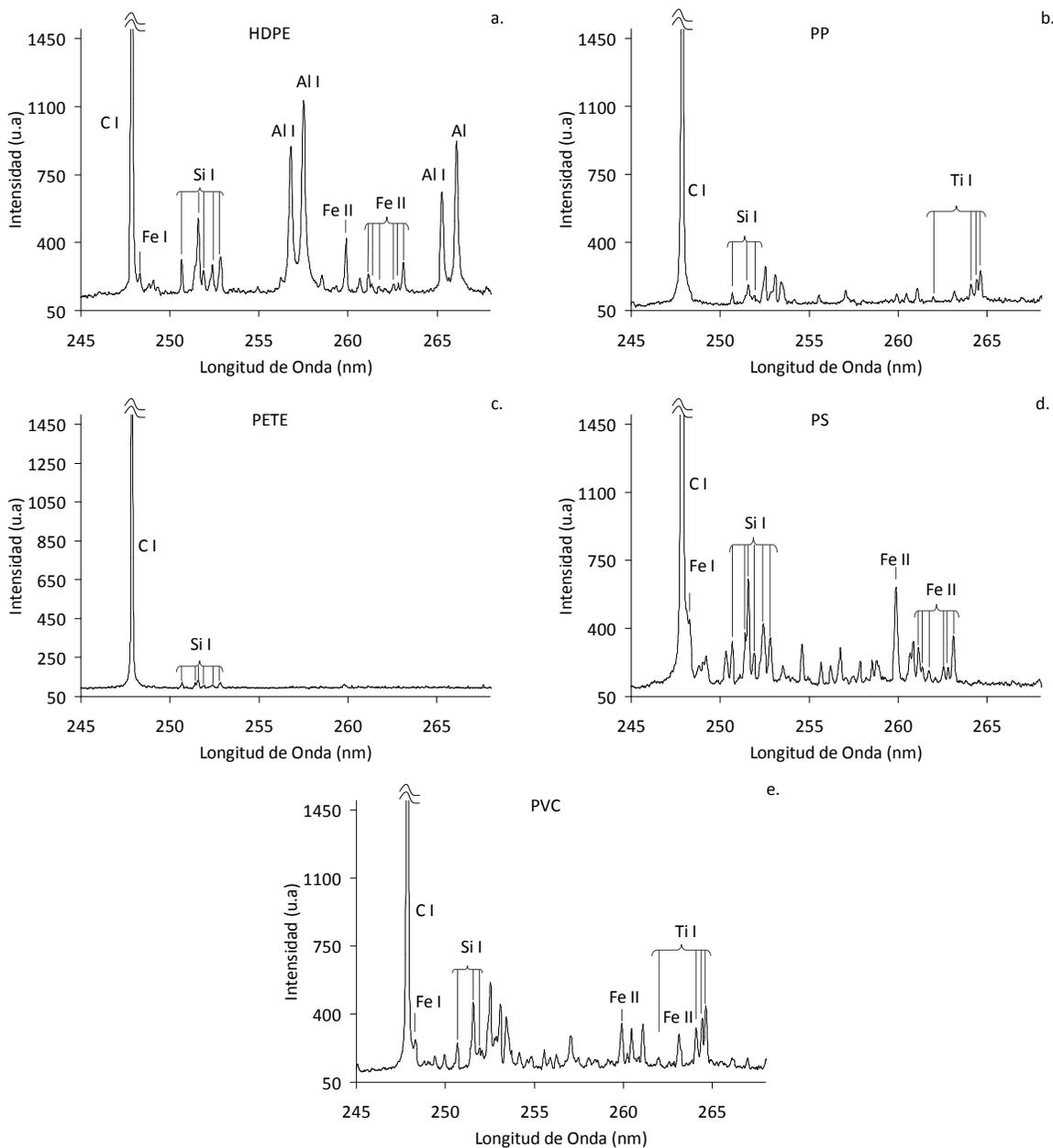
La repetibilidad de los espectros en un análisis LIBS depende, entre otros, de la estabilidad del pulso y de la energía del láser. La variación en la intensidad de una emisión determinada en espectros sucesivos de una muestra puede indicar cambios en la temperatura de la chispa. Un factor extra que induciría a la variación de la intensidad de las emisiones disparo a disparo puede ser el hecho de que no siempre se garantizó que los disparos incidieran en nuevas superficies. Anderson et al. [12] reportaron un incremento en el CV de las emisiones en experimentos donde la luz láser incidía un número mayor de veces en un mismo lugar, con respecto a los experimentos en donde el láser incidía un número menor de veces. Por otra parte, observaciones cualitativas de la intensidad de la chispa (sonido e intensidad de la luz) mostraron que el rompimiento dependía de las características de transparencia y opacidad de las muestras. El PP, el PS y el PVC (opacos y de color blanco) presentaron mejores características de rompimiento que el HDPE (color gris claro) y PETE (transparente). Para estos últimos el rompimiento fue irregular y sólo se logró modificando la distancia entre la muestra y el lente de enfoque unos pocos milímetros. En algunos casos el rompimiento ocurrió en el porta muestras. La dificultad en la generación de la chispa para las muestras PETE y HDPE se debe a que la luz láser atraviesa el polímero debido a un auto-enfoque dentro del material [12]. En la ventana con centro en 656 nm se observan

emisiones de NI (648.4 y 649.1 nm) e HI (656.3 nm) (Figura 3b). Las líneas de emisión de nitrógeno provienen del rompimiento del aire en la vecindad de los polímeros.

### 3.2 Cocientes C/H

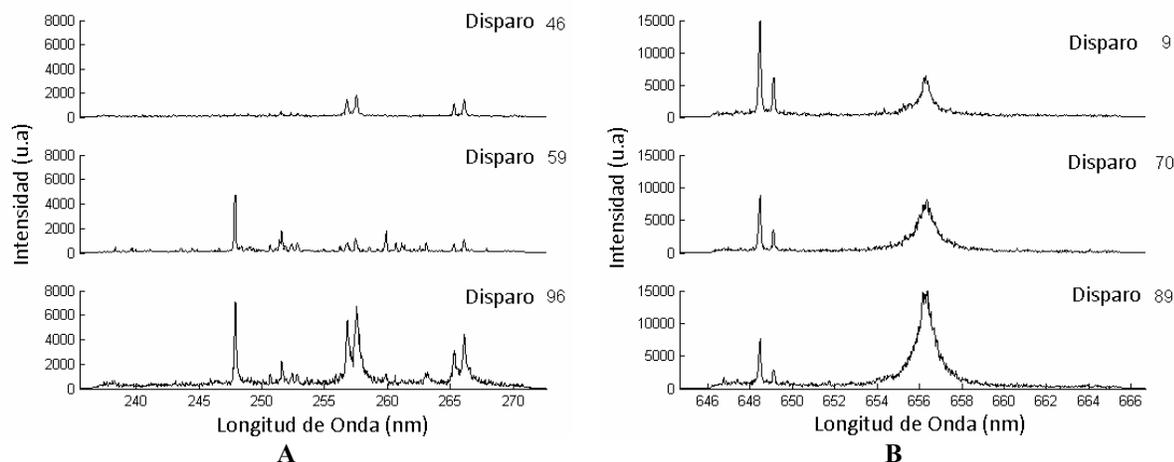
Se calcularon los cocientes de intensidad carbono-hidrógeno (C/H) para el PVC, PS y

PETE usando el área bajo la curva de las líneas de emisión de C I 247.8 nm e H I 656.3 nm. En la Figura 4 se presenta la variación del C/H con la relación estequiométrica de C/H para el PVC, PS y PETE. Si bien sólo se tienen tres puntos (pues la comparación con los otros polímeros no fue posible ya que se usaron tiempos de retraso e integración diferentes) se observa el potencial



**Figura 2.** Emisiones identificadas en los polímeros analizados (ventana centrada en 255 nm). (a) HDPE, (b) PP, (c) PETE, (d) PS y (e) PVC

**Figure 2.** Emission lines in polymers spectra (255 nm window). (a) HDPE, (b) PP, (c) PETE, (d) PS and (e) PVC



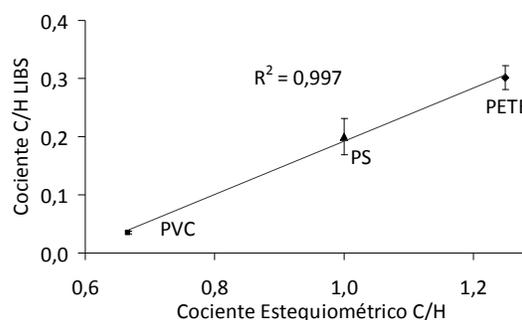
**Figura 3.** Tres disparos seleccionados en forma aleatoria para (a) HDPE y (b) PVC  
**Figure 3.** Single shot spectra randomly selected for (a) HDPE y (b) PVC

de LIBS para diferenciar los espectros utilizando el cociente entre líneas de emisión.

### 3.3 Identificación de Espectros Mediante Correlaciones Estadísticas

Es costumbre en LIBS que para mejorar la capacidad analítica se realicen varias medidas individuales (espectros individuales) que se promedian para producir un único espectro. El promedio de espectros individuales permite disminuir el efecto de irregularidades en las propiedades de la muestra y de las variaciones en la excitación del plasma [29]. En este trabajo se promediaron 77 espectros y el espectro promedio se usó para compararlo con espectros individuales con el fin de determinar el tipo de distribución adoptada por los coeficientes de correlación lineal. La Figura 5 presenta la distribución del CP calculado entre el promedio del total de los espectros con cada espectro individual para todos los polímeros. En los histogramas se ajustan dos distribuciones: tipo normal y beta. A diferencia de los resultados presentados por Gornushkin et al. [30] quienes usaron correlaciones estadísticas y librerías de espectros para identificar aceros y fundiciones de composición química similar, y obtuvieron distribuciones normales del coeficiente de Pearson y el coeficiente rank en la comparación del promedio de 50 espectros con espectros individuales para todas las muestras; las distribuciones obtenidas en este estudio no se ajustan a distribuciones normales sino a

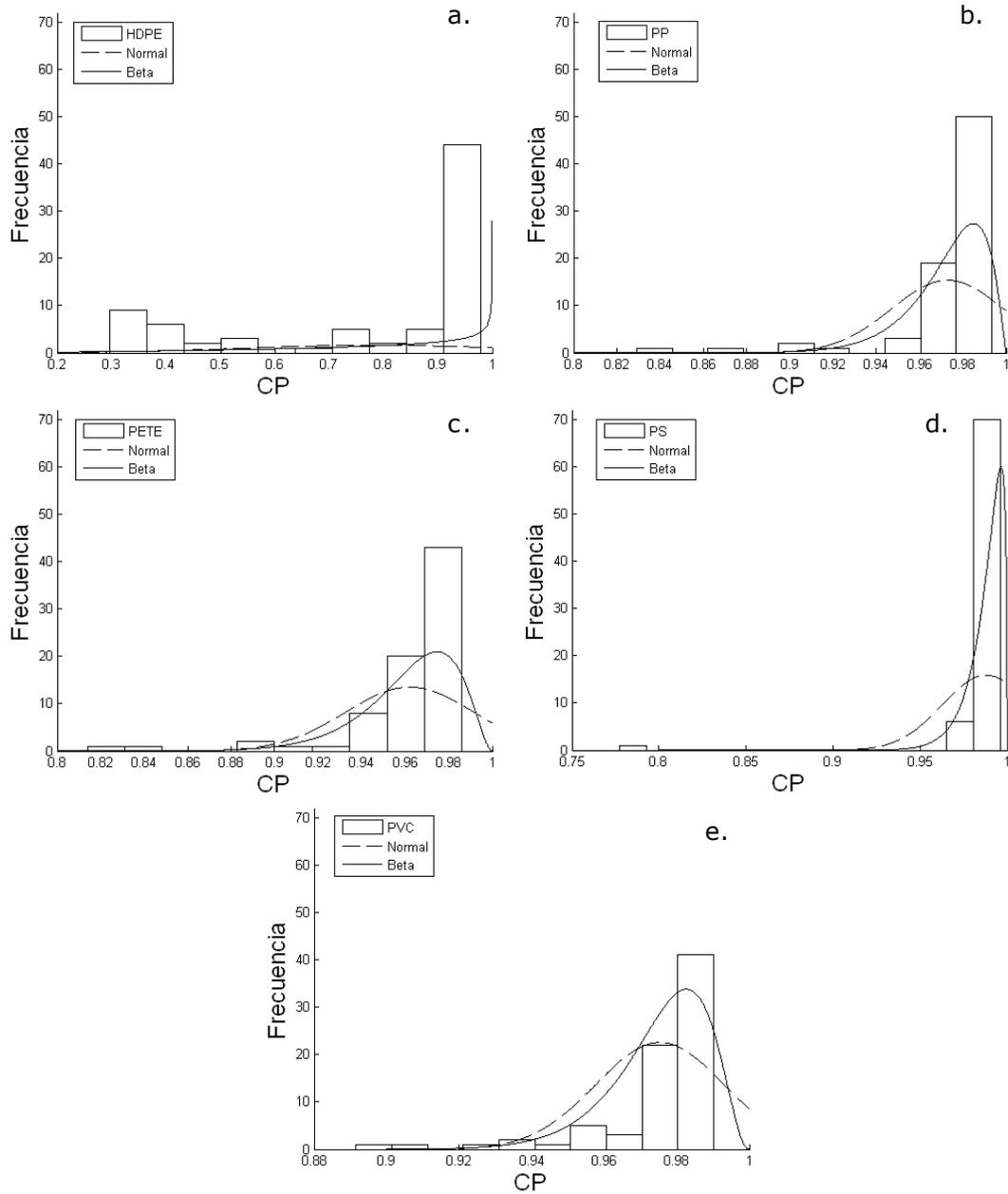
distribuciones beta. Gornushkin et al. [26] atribuyen la desviación de las distribuciones de los coeficientes de correlación con respecto a una distribución normal a las fluctuaciones en las intensidades de las líneas de emisión en los espectros. Los grandes valores de los CV para los polímeros analizados (sección 3.1 y Figura 3) en este estudio justificarían la desviación respecto a una distribución normal que se obtuvo. En todos los casos, excepto para el HDPE, los valores del CP son mayores a 0.777. Los menores valores de CP se registran para el HDPE y el PETE. Como se indicó anteriormente, estos polímeros presentan CV de 12% y 16% respectivamente. Lo anterior indica variaciones significativas en la chispa LIBS y en la muestra de espectro a espectro, lo cual dificulta la identificación de la misma.



**Figura 4.** Variación de la relación C/H determinada mediante LIBS con el coeficiente estequiométrico  
**Figure 4.** Variation of the C/H ratio determined by LIBS with the stoichiometric value

Para determinar las condiciones bajo las cuales un espectro LIBS puede ser usado para la identificación de materiales plásticos de uso común en la fabricación de AEIs se analizó el CP de espectros en las ventanas con centro en 255 y 656 nm. Los espectros promedio de los polímeros y de varias sustancias se guardaron en una librería de espectros (por cada ventana una base de datos). La construcción de la base de

datos se realizó según el procedimiento reportado por Gornushkin et al. [17] y Harmon et al. [10]. La base de datos estaba constituida de espectros de materiales que se consideraron representativos de sustancias que pueden estar presentes en un campo minado (suelo, plásticos, sales inorgánicas y fertilizantes). Los espectros de la base de datos son el resultado de promediar 100 espectros en las ventanas de 255 y 656 nm.



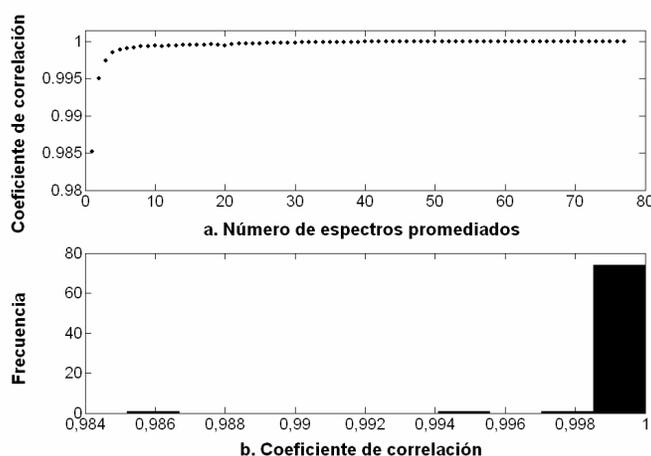
**Figura 5.** Histograma de distribución del CP para (a) PS, (b) PVC, (c) PETE, (d) HDPE y (e) PP  
**Figure 5.** Histogram of CP distribution for (a) PS, (b) PVC, (c) PETE, (d) HDPE y (e) PP

Se realizaron las siguientes pruebas: a) Comparación de un espectro promedio de 77 disparos con la base de datos construida. La base de datos estaba formada por 24 y 23 espectros para las ventanas con centro en 255 y 656 nm respectivamente. b) Cálculo del CP entre un promedio de  $n$  espectros individuales y el promedio de los 77 disparos, donde  $n$  varía de 1 a 77. c) Similar al caso b), pero se comparó el promedio de los  $n$  espectros con la base de datos.

Para el caso a) se identificó correctamente cada uno de los polímeros en la base de datos creada para cada ventana. En la Figura 6 se muestra los resultados de la prueba b). Los valores del CP entre el promedio de  $n$  espectros de disparos tomados al azar y el promedio del total (77) de los disparos para el PS. Se obtuvieron resultados similares para los otros polímeros y en otras ventanas espectrales pero no se presentan por limitaciones de espacio. La Figura 6a muestra que en la ventana de 255 nm el CP se incrementa a medida que aumenta el número de espectros promediados. El valor inicial del CP depende del espectro inicial seleccionado. Variaciones puntuales en el CP, particularmente para valores bajos de  $n$ , causan altibajos en las curvas como el que se muestra en la Figura 6a para  $n = 20$ . Los resultados sugieren que para el PS un promedio con cinco espectros sería suficiente para lograr un  $CP > 0.995$ . En la Figura 6b se muestra cómo el histograma de frecuencias

presenta la mayor población para valores de CP mayores a 0.998.

En la Tabla 3 se muestra el porcentaje de identificación positiva de los espectros para distinto número de espectros promediados en la ventana de 255 nm de acuerdo a la prueba c). Para el PETE, con 5 espectros promediados se garantiza una identificación positiva del espectro el 100% de las veces. Por el contrario, cuando se utiliza un único espectro sólo se logra identificar el PETE el 57% de las veces. El mejor nivel de identificación se logró para el PP para el cual se logra identificar el 90% de espectros individuales. En todas las muestras se obtiene una identificación del 100% promediando 5 o más disparos. A medida que se aumenta el número de espectros promediados para compararlos con la base de datos, el porcentaje de identificación positiva aumenta. Sin embargo existen algunos casos en los cuales el CP cae al promediar un nuevo espectro debido a las variaciones que se observan entre espectros (Figura 3). Los polímeros que necesitan un número mayor de espectros promediados para lograr una identificación positiva en el 100% de los casos son el PETE y el HDPE. Estos polímeros son los de mayor variación en la intensidad de las emisiones disparo a disparo. Al mismo tiempo las líneas de emisión del PETE en la ventana de 255 nm (Figura 2) son muy pocas.



**Figura 6.** Variación del coeficiente de Pearson al aumentar el número de espectros promedios para el PS en la ventana de 255 nm (a) Curva acumulativa (b) histograma

**Figure 6.** CP variation as the number of spectra averaged increases for PS (255 nm window) (a) cumulative curve (b) histogram of CP

Análisis similares de identificación de espectros con diferentes  $t_i$  y  $t_r$  pero que varían dentro de un rango óptimo, produjeron resultados similares a los presentados en la Tabla 3. Los porcentajes de identificación positiva para espectros en la ventana con centro en 656 nm fueron menores que en la ventana de 255 nm, con un porcentaje de identificación de 8% para un único espectro y 50% para un promedio de doce espectros para el PS. El análisis de los espectros individuales y promedio para las dos ventanas muestra que el menor éxito en la identificación de polímeros usando LIBS se debe a que el número de líneas de emisión en la ventana de 656 nm es considerablemente menor que en la ventana con centro en 255 nm.

**Tabla 3.** Porcentaje de identificación positiva para distinto número de espectros promediados en la ventana de 255 nm

**Table 3.** Percentage of positive identification for different number of averaged spectra in the window centred at 255 nm

Polímero	Número de espectros promediados				
	1	2	3	4	5
PETE	57	87	96	94	100
PVC	84	90	100	100	100
PP	90	100	100	100	100
PS	80	95	96	100	100
HDPE	66	87	92	94	100

Como se dijo anteriormente las emisiones en la ventana con centro en 656 nm fueron HI 656.3, NI 649.1 y NI 648.4 nm, presentes en casi todos los espectros incluidos en la base de datos de espectros. Varias muestras de polímeros fueron confundidas con un espectro de nitrato de amonio incluido en la base de datos. El nitrato de amonio y algunas de las muestras comparten la emisión de HI en 656.3 nm. En algunos espectros esta es la única línea de emisión que se puede detectar en la ventana.

#### 4. CONCLUSIONES

Se demostró la posibilidad de identificación de polímeros con LIBS en rangos de 30 nm del espectro de emisión atómica mediante el uso del coeficiente de Pearson y la comparación con librerías de espectros. Si bien es cierto que los

polímeros están compuestos por carbono e hidrógeno principalmente, y además comparten otros elementos en su composición química, los resultados indican que es suficiente el uso de pequeños rangos del espectro de emisión atómica para discriminación de materiales poliméricos. Las ventanas seleccionadas para la identificación deben tener emisiones características que distingan los espectros de las muestras con respecto a los de las librerías. En las ventanas evaluadas en la presente investigación los mejores resultados se obtuvieron para la centrada en 255 nm, donde se observan líneas de emisión de muchos elementos que son usados como aditivos en los polímeros. Por otra parte, el uso de espectros individuales para discriminación no se recomienda por la alta variabilidad en la intensidad de las emisiones. Sin embargo, la identificación de polímeros mediante LIBS puede ser más efectiva aumentando el número de espectros individuales promediados. En el presente estudio cinco espectros fueron suficientes para lograr una identificación positiva de todos los polímeros. Las variaciones entre distintos espectros se pueden atribuir a inestabilidades del láser y la chispa, heterogeneidad en las muestras o al hecho de que no se garantizó que los disparos incidieran en nuevas superficies.

Una de las capacidades de LIBS es proporcionar información sobre el material analizado con un único disparo del láser. Característica útil para aplicaciones de campo donde se requieran análisis en tiempo real de cualquier tipo de muestra. La velocidad del desminado humanitario depende de la capacidad para hacer discriminaciones rápidas y correctas de los elementos potencialmente peligrosos encontrados en los campos minados. Sin embargo, se mostró que las variaciones en espectros individuales son elevadas como para considerar que un disparo es suficiente para realizar caracterización o identificación de las muestras usadas.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Dirección Nacional de Investigación (DINAIN)-

Universidad Nacional de Colombia (QUIPU 20201006689). D. Díaz agradece el apoyo del Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores 2007 (Colciencias).

## REFERENCIAS

- [1] Internacional Campaign to Ban Landmines. Landmine Monitor. Available: [www.icbl.org/lm](http://www.icbl.org/lm) [Citado el 7 Abril 2008].
- [2] KRAUSA, M., MASSONG, H., RABENERCKER, P. AND ZIEGLER, H. Chemical methods for the detection of mines and explosives. *Detection of explosives and landmines: methods and field experience*, 66, 1-19, 2002.
- [3] MACDONALD, J., LOCKWOOD, J., MCFEE, J., ALTSHULER, T., BROACH, T., et al. *Alternatives for landmine detection*, Rand, Santa Mónica (CA), 2003.
- [4] LOPERA, O., MILISAVLJEVIC, N. Prediction of the effects of soil and target properties on the antipersonnel landmine detection performance of ground-penetrating radar: A Colombian case study. *J. Appl. Geophys.* doi:10.1016/j.jappgeo.2007.02.002, 2007.
- [5] LOPERA, O., SLOB, E., MILISAVLJEVIĆ N. AND LAMBOT, S. Filtering Soil Surface and Antenna Effects From GPR Data to Enhance Landmine Detection. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 45, 707-717, 2007.
- [6] U.S. DEPARTMENT OF STATE. *New HSTAMIDS Landmine Detector Pinpoints the "Hidden Killers" in Humanitarian Demining Operations*. Washington D.C. 2006. Available: <http://www.state.gov/t/pm/rls/fs/71610.htm> [29 agosto 2006].
- [7] HARMON, R., DELUCIA JR., F., LAPOINTE, A., WINKEL, R., MIZIOLEK, A. Man-Portable LIBS for landmine detection. *Proceeding of SPIE*. 2, 1-7, 2006.
- [8] HENDRICKX, J., MOLINA, A., DÍAZ, D., GRASMUECK, M., MORENO, H. AND HERNANDEZ, R. Humanitarian IED Clearance in Colombia. *Proc. SPIE*, 3, 1-9, 2008.
- [9] JAN BART. *Additives in polymers: Industrial analysis and applications*. Jhon Wiley and Sons, New York, 2005.
- [10] HARMON, R., DELUCIA JR., F., LAPOINTE, A., WINKEL, R., MIZIOLEK, A. LIBS for landmine detection and discrimination. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, 1140-1148, 2006.
- [11] DELUCIA JR., F., SAMUELS, A., HARMON, R., WALTERS, R., MCNESBY, K., et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): A promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection. *IEEE Sens. J*, 2005.
- [12] ANDERSON, D., MCLEOD, C. Rapid survey analysis of polymeric materials by laser-induced breakdown plasma emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 67-72, 1994.
- [13] SATTMANN, R., MONCH, I., KRAUSE, H., NOLL, R., COURIS, S., et al. Laser-Induced breakdown spectroscopy for polymer identification. *Appl. Spectrosc.*, 52, 456-461, 1998.
- [14] ANZANO, J., GORNUSHKIN, I., SMITH, B. AND WINEFORDNER, J. Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification. *Polym. Eng. Sci.* 40, 2423-2429, 2000.
- [15] ANZANO, J., CASANOVA, M., BERMÚDEZ, M., LACERAS, R. Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy. *Polym. Test.*, 25, 623-627, 2006.
- [16] GONDAL, M., SIDDIQUI, M. Identification of differentes kinds of plastics using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management. *J. Environ. Sci. Health. Part A Environ. Sci. Health Part A Environ. Sci. Eng.*, 1989-1997, 2007.

- [17] ANAZANO, J., GORNUSHKIN, I., SMITH B. AND WINEFORDER, J. Laser-Induced Plasma Spectroscopy for Plastic Identification. *Polym. Eng. Sci.* 40, 2423-2429, 2000.
- [18] RADZIEMSKI, L.J., LOREE, T.R., CREMERS D.A. AND HOFFMAN, N.M. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Anal. Chem.*, 55, 1246-1252, 1983.
- [19] KNIGHT, A.K., SCHERBARTH, N.L., CREMERS, D.A., FERRI, M.J. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration. *Appl. Spectrosc.* 54, 331-340, 2000.
- [20] BRENNETOT, R., LACOUR, J.L., VORS, E., RIVOALLAN, A., VAILHEN, D. et al. Mars analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (MALIS): influence of mars atmosphere on plasma emission and study of factors influencing plasma emission with the use of doehlert designs. *Appl. Spectrosc.* 57, 744-752, 2003.
- [21] ARP, Z.A., CREMERS, D.A., HARRIS, R.D., OSCHWALD, D.M., PARKER, G.R. et al. Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure: preliminary study for a Venus mission. *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.*, 59, 987-999, 2004.
- [22] MOLINA, A., SHADDIX, C.R., SICKAFOOSE, S.M., WALSH, P. M., BLEVINS, L.G. Effect of temperature and CO<sub>2</sub> concentration on laser-induced breakdown spectroscopy measurements of alkali fume. *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.*, 59, 987-999, 2004.
- [23] MOLINA, A., WALSH, P.M., SHADDIX, C.R., SICKAFOOSE, S.M., BLEVINS, L.G. Laser-induced breakdown spectroscopy of alkali metals in high-temperature gas. *App. Optics.* 45, 4411-4423, 2006.
- [24] LÓPEZ, A., NICOLÁS, G., MATEO, M., RAMIL, A., PIÑÓN, V., et al. LIPS and linear correlation analysis applied to the classification of Roman pottery Terra Sigillata. *Appl. Phys. A.* 83, 695-698, 2006.
- [25] JURADO-LÓPEZ, A., LUQUE DE CASTRO, M.D. Rank correlation of laser-induced breakdown spectroscopic data for the identification of alloys used in jewelry manufacture. *Spectrochimica Acta Part B.*, 58, 1291-1299, 2003.
- [26] GORNUSHKIN, I. B., MUELLER, M., PANNE, U. AND WINEFORDER, J. D. Insights into Linear and Rank Correlation for Material Identification in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Other Spectral Techniques. *Appl. Spectrosc.* 62, 542-553, 2008.
- [27] International life science institute (ILSI Europe). Polyethylene terephthalate (pet) for food packaing applications. Brussels Belgium, 2000.
- [28] Occidental petroleum corporation. Chemical Products. Available: [http://www.oxy.com/Our\\_Businesses/chemicals/Documents/oxyvinyls/ovtr5.pdf](http://www.oxy.com/Our_Businesses/chemicals/Documents/oxyvinyls/ovtr5.pdf) [Citado el 8 septiembre, 2008].
- [29] DAVID A. CREMERS AND LEON J. RADZIEMSKI. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. Wiley, West Sussex, 2006.
- [30] I. B. GORNUSHKIN, B. W. SMITH, H. NASAJPOUR AND J. D. WINEFORDER. Identification of Solid Materials by Correlation Analysis Using a Microscopic Laser-Induced Plasma Spectrometer. *Anal. Chem.* 71, 5157-5164, 1999.