

DESARROLLO DE UN ESPECTRÓMETRO DE DIFRACCIÓN PARA APLICACIONES LIBS DEVELOPMENT OF A DIFFRACTION SPECTROMETER FOR LIBS APPLICATIONS

Oscar Urquidi y Omar Ormachea
Centro de Investigaciones Ópticas - CIO
Universidad Privada Boliviana
oormachea@upb.edu

(Recibido el 07 de noviembre 2012, aceptado para publicación el 11 de diciembre 2012)

RESUMEN

Se presenta el diseño y construcción de un espectrómetro óptico para su uso en sistemas LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), basado en una rejilla de difracción por reflexión y elementos ópticos comerciales. Se usaron objetivos fotográficos de 50 mm f 1.4 y 135 mm f 2.8 como lente de colimación y objetivo de cámara, respectivamente. También se desarrollaron los sistemas mecánicos de posicionamiento y sujeción, necesarios para el sistema de rotación de la rejilla y rendija ajustable. Como elemento de detección óptica se usó una cámara CCD monocromática con capacidad de coordinación temporal por disparador externo. El espectrómetro construido fue diseñado para obtener una resolución espectral de 0.27 nm y un ancho de banda espectral máximo de 76.9 nm en la región visible. Se desarrolló un programa de procesamiento para la conversión de las imágenes en espectros, añadiendo la posibilidad de reducción de ruido por medio del procesamiento de imágenes, el resultado fue satisfactorio, incrementando en 13 veces el SNR (relación entre señal y ruido) de los espectros. El programa numérico de procesamiento comprende rutinas para la calibración del espectrómetro. Debido a que el espectrómetro tiene la posibilidad de cambiar la zona observada del espectro, se desarrolló un algoritmo que permite calibrar el espectrómetro, tomando como referencia diferentes líneas de emisión del Hg.

ABSTRACT

This article presents the design and construction of an optical spectrometer for use in LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy) systems. Based on a reflection diffraction grating and other commercial optical elements, the spectrometer incorporates photographic lenses of 50 mm f 1.4 and 135 mm f 2.8 as collimating and camera lenses, respectively. A mechanical system was developed to allow for the rotation of the grating and the adjustment of the slit size. A monochromatic CCD camera with an external trigger was used as the optical detector. The spectrometer was designed to have a spectral resolution of 0.27nm and a spectral range of 76.9nm in the visible. A program for the conversion of image data to spectra was created and includes a routine to reduce noise through pre-processing of the raw images. This noise-reducing procedure increased the signal to noise ration by 13. A numerical processing program allows for the wavelength calibration across a range of wavelengths (the spectrometer may be set to measure different intervals) by using as a reference different emission lines of mercury (Hg).

Palabras Clave: Espectrómetro Clásico, Cámara CCD, Procesamiento Digital de Imágenes.

Keywords: Classic Spectrometer, CCD Camera, Digital Image Processing

1. INTRODUCCIÓN

Desde antes de 1800, algunos científicos ya habían relacionado la emisión de luz en colores particulares con ciertos elementos químicos. Con el desarrollo de la espectroscopia química, los expertos en espectroscopia descubrieron que estos colores o longitudes de onda eran una firma única de cada átomo e ión [1].

Rápidamente, los métodos instrumentales de análisis fueron tomando forma y aportando al crecimiento de diversas áreas de la química analítica, llevando a la creación de la espectroscopia de emisión atómica. En todo este desarrollo, el espectrómetro fue un elemento clave, permitiendo la descomposición de la luz en sus distintas componentes monocromáticas para su posterior análisis.

La tecnología LIBS corresponde a una tecnología de análisis por espectroscopia de emisión atómica, que requiere un láser de alta potencia para producir plasma en la muestra, la luz emitida por el plasma es luego analizada en un espectrómetro para la identificación y cuantificación de los elementos químicos presentes en el plasma [2].

La espectrometría LIBS puede ser producida por una variedad de láseres, pero se usa típicamente láseres pulsados del tipo YAG:Nd⁺⁺⁺. El sistema consiste en un láser sólido que utiliza un granate de itrio-aluminio dopado con iones de neodimio y un espectrómetro con una gama espectral amplia y una alta sensibilidad, velocidad de respuesta rápida, y detector de tiempo de acceso controlado. Esto se une a un equipo que rápidamente puede procesar e interpretar los datos

adquiridos. En la práctica, los límites de detección son una función de la temperatura de excitación del plasma, de la ventana de recolección de la luz y de la fuerza de la línea de la transición vista

Ormachea *et al.* [3, 5] han venido trabajando en el desarrollo de sistemas LIBS, inicialmente con el desarrollo de láseres de potencia del tipo YAG:Nd⁺⁺⁺ hasta llegar a prototipos portátiles de bajo peso, que podrán ser utilizados en sistemas LIBS completamente portátiles y con tiempos de autonomía suficientes para poder realizar análisis en campo y en tiempo real. Estos elementos pueden ser construidos con elementos comerciales disponibles a nivel local con costos relativamente bajos, comparados con sistemas comerciales de este tipo. El siguiente paso es el desarrollo de un espectrómetro de difracción, con una resolución espectral amplia para la aplicación mencionada.

2. DESARROLLO OPTO-MECÁNICO DEL ESPECTRÓMETRO

2.1 El espectrómetro clásico

Un espectrómetro es un dispositivo óptico que descompone la luz poli-cromática en sus distintas componentes monocromáticas y las distribuye de tal manera que pueden ser analizadas en forma de un espectro de longitudes de onda. Después de su calibración, el espectrómetro es capaz de brindar información cuantitativa sobre la longitud de onda y la intensidad de cualquier fuente luminosa.

Desde el desarrollo de los primeros espectrómetros, su configuración clásica ha sido compuesta por una rendija de entrada, un lente colimador, un elemento dispersor, que en este caso es una rejilla de difracción por transmisión, y un telescopio. Para fines fotográficos, el ocular del telescopio era remplazado por una emulsión fotográfica. En la actualidad, se remplaza la emulsión con un sensor CCD o CMOS para obtener una imagen digitalizada del espectro, el conjunto del sensor y el objetivo hacen el papel de una cámara digital [6].

Si bien en los primeros espectrómetros con esta misma configuración se utilizaba un prisma como elemento dispersor, actualmente se usan rejillas de difracción, siendo la más comúnmente usada la rejilla de difracción por reflexión. En la Figura 1 se muestra el esquema óptico de un espectrómetro clásico usando una rejilla de difracción por reflexión como elemento dispersor y todos los demás elementos característicos anteriormente descritos.

En el proceso de diseño de un espectrómetro de este tipo, se deben identificar ciertos parámetros de diseño que caracterizan a cualquier espectrómetro. Los parámetros más importantes a ser tomados en cuenta son: la resolución, el ancho espectral, los ángulos de incidencia y de difracción y, obviamente, las características constructivas del sistema que están limitadas por las características físicas de los elementos y por el costo.

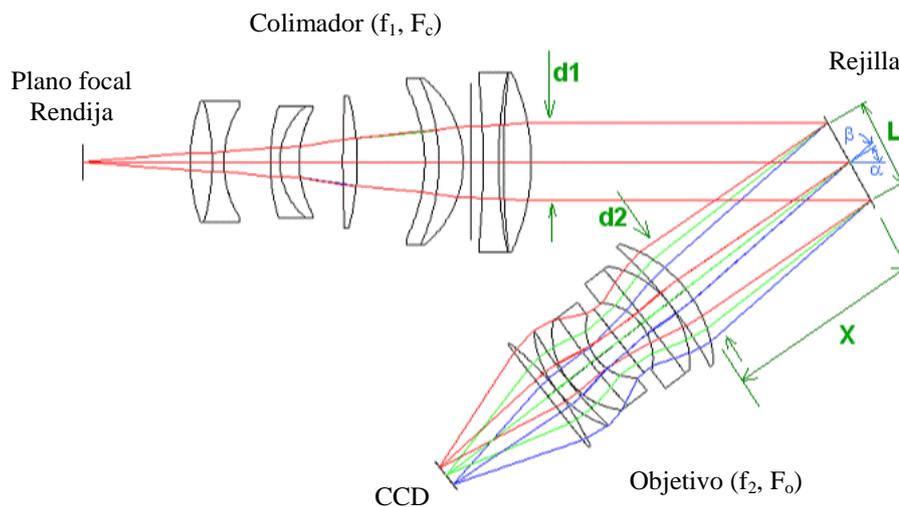


Figura 1 –Esquema óptico de un espectrómetro clásico con una rejilla de difracción por reflexión [7]

2.2 Parámetros básicos del diseño óptico

El espectrómetro desarrollado se basa en la configuración de un espectrómetro clásico de rejilla de difracción por reflexión. Los elementos ópticos se eligieron de acuerdo a los parámetros básicos establecidos, así como a la

disponibilidad y costo. El diseño mecánico de los elementos se basó en materiales comerciales, como perfiles de aluminio y aglomerados de madera.

Para el diseño del espectrómetro se decidió contar con una resolución de 0.3 nm en la región del espectro electromagnético cercana a 500 nm, suficiente para poder resolver claramente la mayoría de las líneas de elementos de interés en la parte visible del espectro.

Para el diseño del espectrómetro se decidió contar con una resolución de 0.3 nm en la región del espectro electromagnético cercana a 500 nm, suficiente para poder resolver claramente la mayoría de las líneas de elementos de interés en la parte visible del espectro. El rango espectral de sensibilidad de la cámara CCD según el fabricante, está en el rango de 199 nm a 1100 nm, teniendo una respuesta máxima en la región visible del espectro electromagnético, Figura 2.

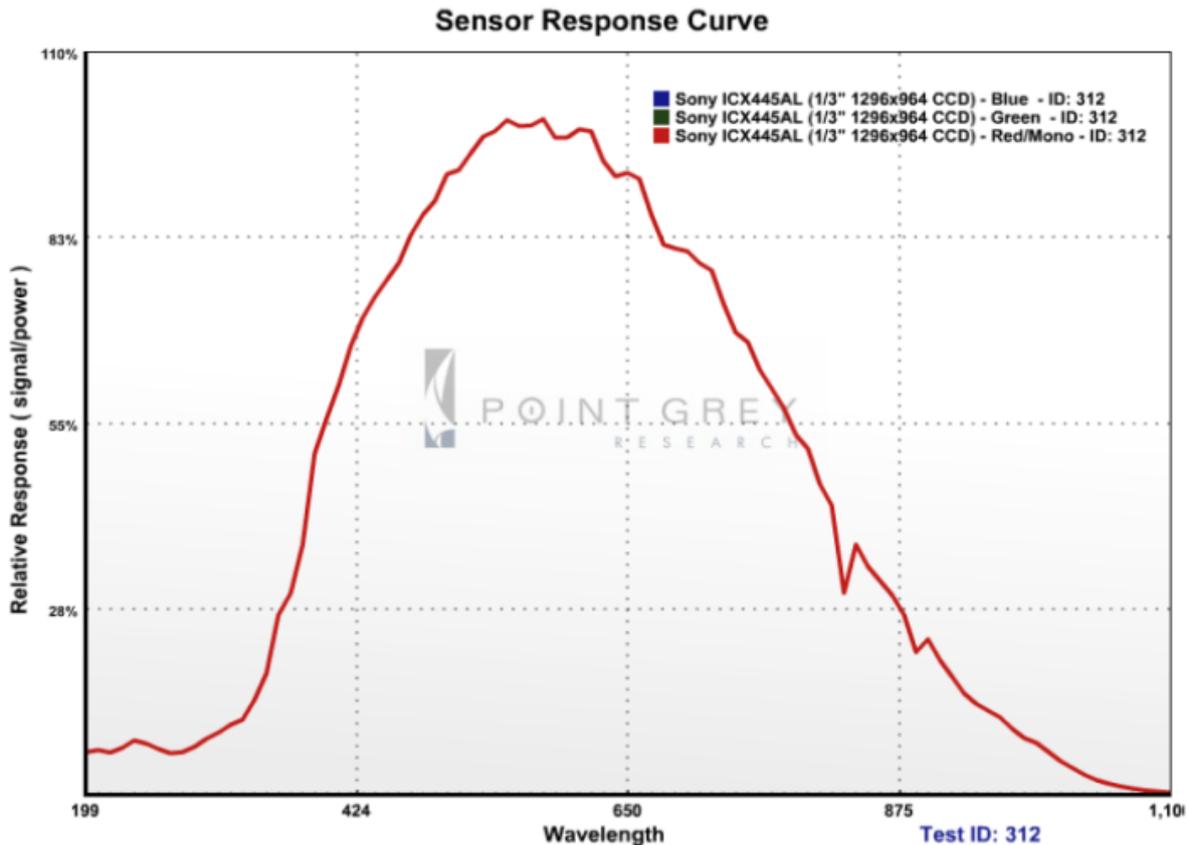


Figura 2 – Respuesta Espectral CCD Chameleon [8].

Se utilizó una rejilla de difracción de 1200 líneas/mm y 25x25 mm, con lo que se calcularon los ángulos de incidencia y difracción referenciales a 500 nm como longitud de onda centrada. Los ángulos referenciales son de gran utilidad para luego calcular el resto de los parámetros. De acuerdo a las limitantes físicas de los elementos ópticos se determinó que el menor ángulo total de difracción fue 38° ($\alpha + \beta$). Utilizando la ecuación de la rejilla de difracción se determinaron α y β como 37.5° y 0.5° respectivamente. La siguiente ecuación corresponde a la ecuación de la rejilla de difracción, donde m es el orden de difracción, λ es la longitud de onda, d la distancia entre canales de la rejilla, α y β los ángulos de incidencia y difracción, Palmer [9].

$$m\lambda = d(\text{sen}\alpha + \text{sen}\beta) \quad (1)$$

2.3 Rotación de la rejilla de difracción

En el diseño y desarrollo de la estructura mecánica de soporte de los elementos ópticos, particularmente en la rejilla de difracción, fue prevista la rotación de este elemento. Debido a la alta resolución obtenida por el espectrómetro (0.27 nm), se tiene un ancho de banda espectral relativamente pequeño, la operación de rotación permite mayor flexibilidad al instrumento, ya que girando la rejilla, se tienen diferentes ventanas de análisis, cada ventana con un ancho espectral de aproximadamente 76.9 nm.

Por medio de una simulación en Matlab, se determinó que la sensibilidad de rotación de la rejilla respecto a la longitud de onda central es de 26 nm por grado. Esto mostró la necesidad de utilizar un mecanismo de rotación de la rejilla de difracción dotado de engranajes para demultiplicar el ángulo de rotación y lograr un movimiento más fino. Para cumplir este propósito se diseñó y construyó un montaje para la rejilla de difracción con un sistema de engranajes para su rotación fina, Figura 3.



Figura 3 – Montaje mecánico de rejilla de difracción (diseño y construcción).

2.4 Mecanismo de rendija ajustable

En un espectrómetro es necesario contar con una rendija ajustable para realizar un control entre la luminosidad y la resolución, James [6]. Existen casos en los que se requiere mayor luminosidad donde la resolución no es el factor más importante y viceversa, por lo que el diseño incluye la capacidad de regulación del ancho de la rendija de entrada. Para este propósito, se construyó una rendija ajustable basada en el mecanismo de avance de un micrómetro convencional de bajo costo. Entre ambos topes se insertó un perfil de aluminio doblado a modo de resorte y a cada lado del resorte se aseguraron dos placas de aluminio que son las encargadas de generar la rendija. El movimiento rotativo de avance del tornillo empuja el resorte y, por lo tanto, cierra la rendija hacia un lado. Un movimiento rotativo contrario retrae el resorte haciendo que la placa abra la rendija, éste es un mecanismo que permite la apertura y cierre de la rendija hacia un solo lado, Figura 4.

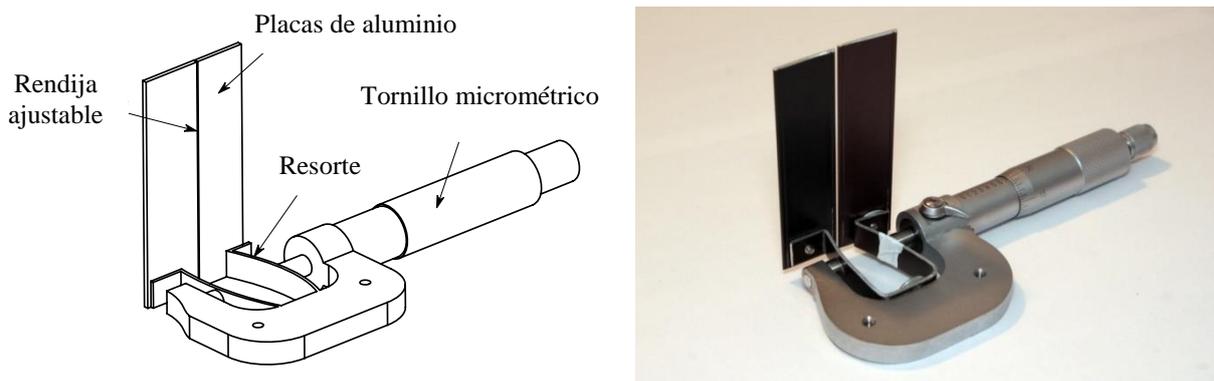


Figura 4 – Rendija ajustable (diseño y construcción).

2.5 Objetivo de cámara y lente colimadora

Como objetivo de cámara se eligió un objetivo de 50 mm estándar con una relación focal de 1.4, una relación focal muy baja que permite la entrada de la mayor parte de los haces difractados por la rejilla. Para comprobar la correcta selección del objetivo de cámara se calculó la mínima distancia focal necesaria para obtener la resolución deseada. Para los cálculos se tomó el valor de FWHM como 15 μm , que corresponde aproximadamente al círculo de confusión de los objetivos fotográficos de este tipo. El poder de resolución espectral se definió como 1666, aproximadamente 0.3 nm en la región visible cercana a 500 nm. Además, en el cálculo se utilizaron los ángulos de incidencia y difracción establecidos por las características constructivas del sistema.

$$R = \frac{rf_2}{FWHM} \left(\operatorname{tg} \alpha + \frac{\operatorname{sen} \beta}{\cos \alpha} \right) \quad (2)$$

Para realizar el cálculo, se resolvió la ecuación (2) para f_2 , que corresponde a la distancia focal del objetivo de cámara. Esta ecuación relaciona los ángulos de incidencia y difracción, la distancia focal, el factor anamórfico y la resolución FWHM limitada solo por los elementos ópticos (objetivos).

El resultado mostró que para obtener un poder de resolución espectral igual o mayor a 1666 se necesita usar un objetivo con distancia focal mayor o igual a 38 mm. El factor anamórfico es una relación entre los ángulos de incidencia y difracción y se expresa con la ecuación (3) [7].

$$r = \frac{\cos \beta}{\operatorname{sen} \alpha} \quad (3)$$

Para la lente colimadora se seleccionó un objetivo fotográfico Canon de 135 mm de distancia focal y 2.8 de relación focal. Se eligió esta lente colimadora por tener una distancia focal mayor a la del objetivo de cámara y por tener una relación focal baja que permite cubrir, con el haz colimado, toda el área de una rejilla de difracción de 25x25 mm.

2.6 Cámara CCD

Como elemento óptico detector del espectrómetro prototipo, se escogió una cámara CCD Chameleon de la marca Point Grey Research [8]. Esta cámara es la más económica de su clase, tiene un sensor monocromático de alta sensibilidad y buena resolución, es pequeña, tiene conectividad USB y cuenta con la opción de disparador externo. Esta última característica es sumamente importante en un espectrómetro para aplicaciones LIBS, ya que facilita la obtención de un espectro en cada disparo.

La cámara CCD Chameleon es una cámara monocromática por lo que sólo tiene una curva de respuesta espectral, Figura 5. El sensor CCD que utiliza es el Sony ICX445AL, el cual presenta una buena sensibilidad óptica en la región de 400-850 nm. Para las regiones que se encuentra fuera de este rango, la cámara sigue siendo sensible pero en menor proporción.

2.7 Montaje final del espectrómetro de difracción

Luego del modelado 3D de los distintos componentes comerciales y de realizar el diseño de los demás elementos, se realizó un montaje virtual de los elementos para asegurar que no existan interferencias y que todo encaje de la forma más precisa posible, en base a los ángulos y distancias determinadas. Se generaron planos para la fabricación de las piezas y su montaje en la base de aglomerado, Figura 6. Las dimensiones del prototipo son de 26x21x11 cm, pudiendo ser un equipo semi-portátil, de bajo peso.



Figura 5 – Cámara CCD Chameleon.

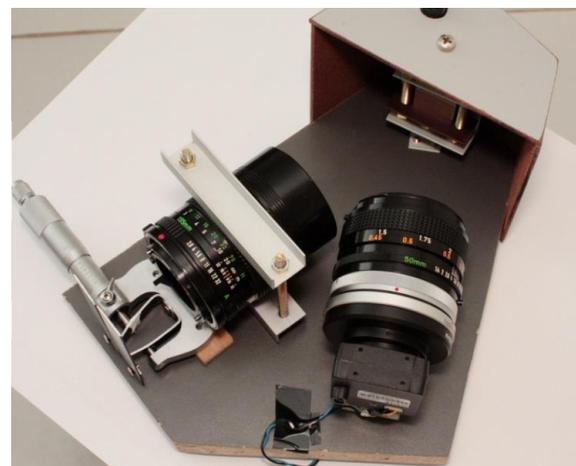
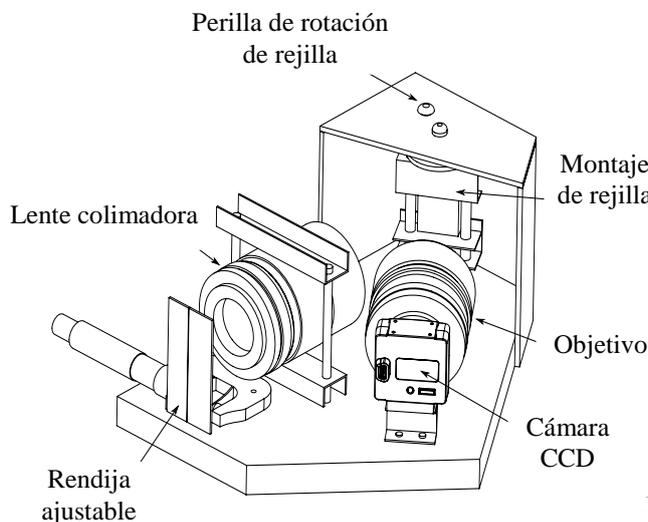


Figura 6 – Espectrómetro montaje final (diseño y construcción).

3. PROGRAMA DE PROCESAMIENTO

Los programas de procesamiento se desarrollaron en la plataforma Matlab. Se eligió trabajar con esta plataforma por la facilidad de implementación y su aplicabilidad al proyecto, además tomando en cuenta que está basada en matrices, fue posible aplicar algoritmos de manejo de imágenes de manera rápida y eficiente. Cada programa se dotó de una interface gráfica para facilitar el uso, basándose en la herramienta de desarrollo de interfaces gráficas de Matlab.

3.1 Procesamiento digital de la imagen

El procesamiento básico de los datos consta en la transformación de una imagen, dicha imagen obtenida por el espectrómetro es una representación gráfica de líneas de diferente intensidad en función de la longitud de onda, a este tipo de gráfico se lo denomina espectro. El mecanismo para la obtención de un espectro en base a una imagen es la extracción de un vector de la imagen y su representación gráfica en función de su intensidad. Después del proceso de calibración, este gráfico reemplaza el índice de posición por la longitud de onda y se puede pasar al análisis del espectro. Como parte del procesamiento, se incluyeron algoritmos de reducción de ruido para mejorar la calidad del espectro final.

3.2 Substracción del ruido estacionario o permanente

Este tipo de ruido está presente en todas las imágenes, incluso al cambiar de escena. Para eliminar este ruido se obtiene una imagen sin escena, esto significa que se debe tomar una imagen cubriendo la entrada de luz del espectrómetro y así solo obtener en la imagen el ruido producido por los defectos del sensor (darkframe) para luego restarla a la imagen del espectro como se expresa en la siguiente expresión.

$$Q_i[m,n] = P_i[m,n] - D[m,n] \quad (4)$$

donde Q_i es la imagen resultante sin ruido estacionario, P_i es la imagen que lleva la información del espectro y D es la imagen que sólo contiene el ruido estacionario, *darkframe*.

3.3 Reducción de ruido transitorio promediando múltiples filas de pixeles adyacentes

El ruido aleatorio se presenta de manera aleatoria en las imágenes y tiene la misma probabilidad de aparecer en cada pixel de la imagen. Para reducir la presencia del ruido aleatorio en una imagen se realiza la suma de múltiples imágenes que contengan la misma información de escena, dando como resultado un aumento en el *SNR* de la imagen. Si bien una imagen está representada por una matriz, al ser este un método punto a punto de atenuación de ruido, este método también es aplicable a un vector.

$$R[n] = \sum_{i=1}^T Q_i[n] \quad (5)$$

Una buena forma de medir la presencia de ruido es la relación entre señal y ruido (*SNR*), la cual está definida por la relación entre la desviación estándar de la señal esperada y del ruido, relación (6),

$$SNR = \frac{\sigma_s}{\sigma_e} \quad (6)$$

Realizando un análisis estadístico Reichenbach [10], el *SNR* después de la suma de múltiples imágenes se incrementa por un factor igual a la raíz cuadrada del número de imágenes sumadas T , relación (7).

$$SNR_r = \sqrt{T} \frac{\sigma_s}{\sigma_e} \quad (7)$$

Para reducir la presencia de este ruido en la imagen del espectro se realizó una suma de múltiples filas adyacentes de la imagen conteniendo la misma información de escena (el espectro).

3.4 Calibración de longitud de onda

La práctica descrita a continuación es la más utilizada para realizar la calibración de longitud de onda en un espectrómetro [11], que se basa en el ajuste de una ecuación a las posiciones de líneas espectrales conocidas. La forma más simple y utilizada de esta ecuación es un polinomio de la forma siguiente.

$$\lambda(n) = A + Bn + Cn^2 + Dn^3 + \dots \quad (8)$$

donde n es el índice de píxeles en el eje horizontal del sensor, λ es la longitud de onda en esa posición y A , B , C , etc., son los coeficientes a ser determinados por regresión.

Ya que el espectrómetro tiene la capacidad de cambiar el área del espectro que es observado, fue necesario incluir la toma de un espectro de referencia de una lámpara de mercurio, luego de haber realizado la medición, para poder realizar la calibración. Debido a que el espectrómetro desarrollado sólo contaba con un ancho espectral de aproximadamente 80 nm, éste no podía ver todas las líneas de emisión del mercurio, por lo que el programa se desarrolló para realizar la calibración con una, dos o tres líneas presentes en el área observado del espectro. El orden del polinomio de calibración fue dependiente del número de líneas seleccionadas. Para la calibración con una sola línea se utilizó el ancho espectral conocido para generar puntos imaginarios en los extremos del espectro.

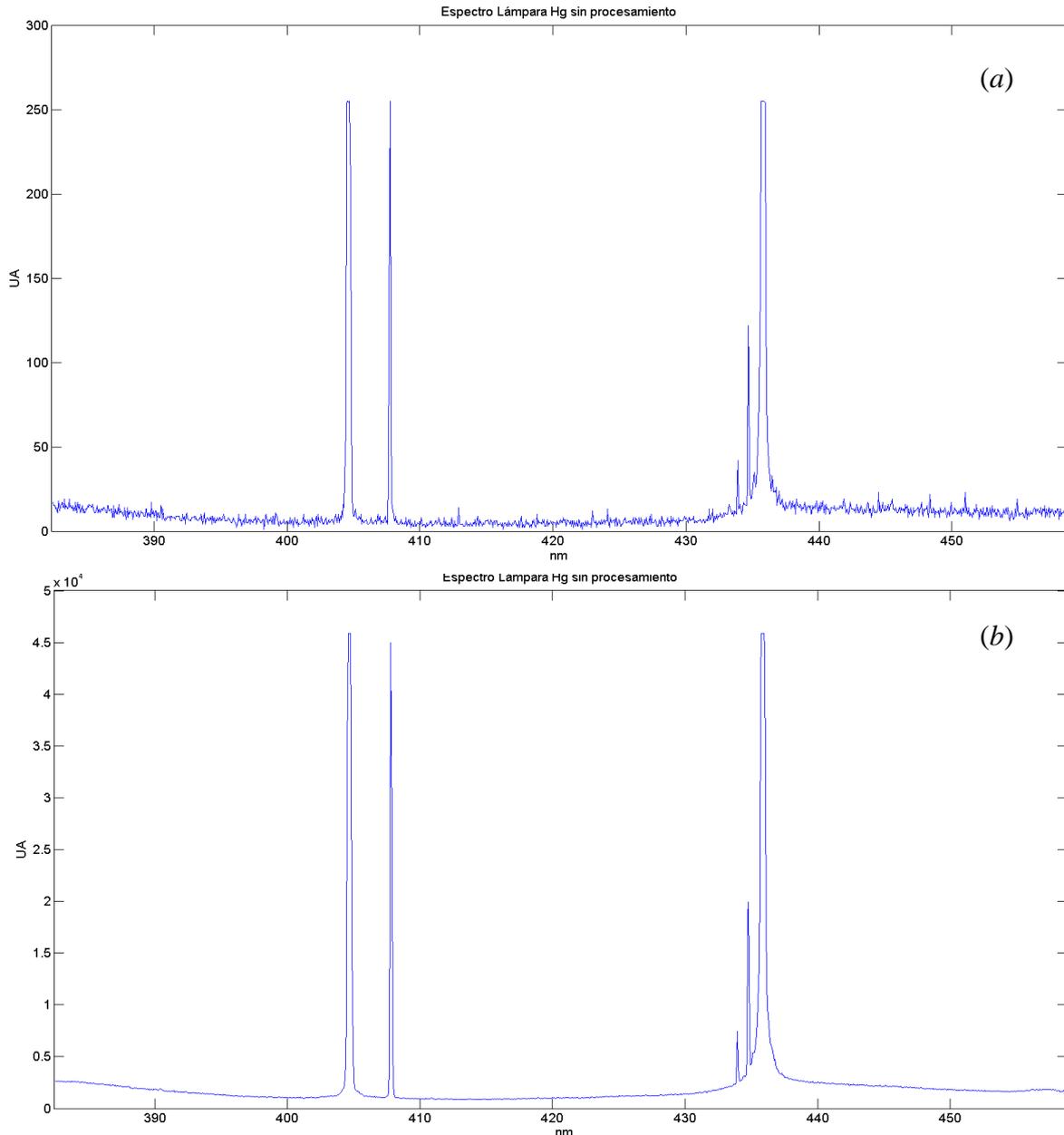


Figura 7 – Espectro de lámpara de Hg obtenida de un solo vector (a), espectro de la misma lámpara luego del procesamiento (b).

4. RESULTADOS DE PROCESAMIENTO Y CALIBRACIÓN

4.1 Incremento de SNR por procesamiento de imágenes

Para comprobar la capacidad de mejorar la calidad del espectro final, se comparó el espectro de una lámpara de mercurio, obtenido sin procesamiento, con otro espectro obtenido con el programa de procesamiento, Figura 7. Para lograr el espectro procesado, se sumaron 180 vectores horizontales adyacentes verticalmente, correspondientes a la región vertical de mayor calidad en el espectro. Del resultado de la suma se obtuvo un vector con un factor de incremento de su SNR de 13 veces.

4.2 Valores efectivos de resolución y ancho espectral

Los espectrómetros no son perfectos y registran una línea espectral con un ancho finito. Esto se conoce como el *perfil instrumental de línea* y puede ser determinado por la caracterización del espectro de un láser o de una lámpara de Hg con la rendija de entrada a su mínima apertura.

La resolución es la habilidad límite de un instrumento para separar dos líneas espectrales. El paso de banda *bandpass* es el ancho a la mitad del perfil de la línea espectral (FWHM) del espectro detectado, Figura 8. El mínimo paso de banda posible es la resolución y se determina cuando el FWHM de una línea monocromática de emisión no se reduce más, aun cuando la rendija continúa siendo cerrada, Lerner [12].

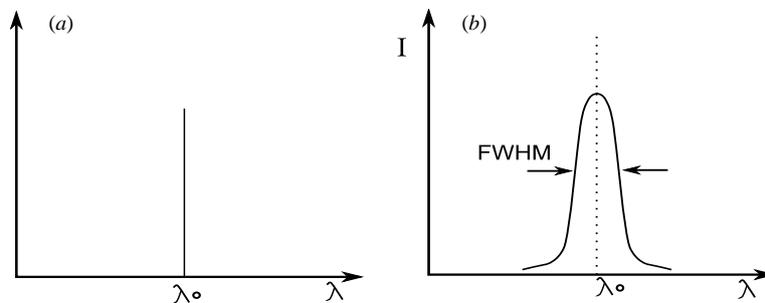


Figura 8 – Espectro de una fuente monocromática obtenido por un espectrómetro ideal (a), espectro de una fuente monocromática obtenido por un espectrómetro real (b).

Para estimar la resolución espectral se seleccionó la línea de emisión del mercurio de 546.07 nm. La resolución efectiva FWHM del espectrómetro prototipo desarrollado fue de 0.27 nm en la zona de 546.07 nm. El ancho de banda espectral estimado para el espectrómetro fue de 76.9 nm.

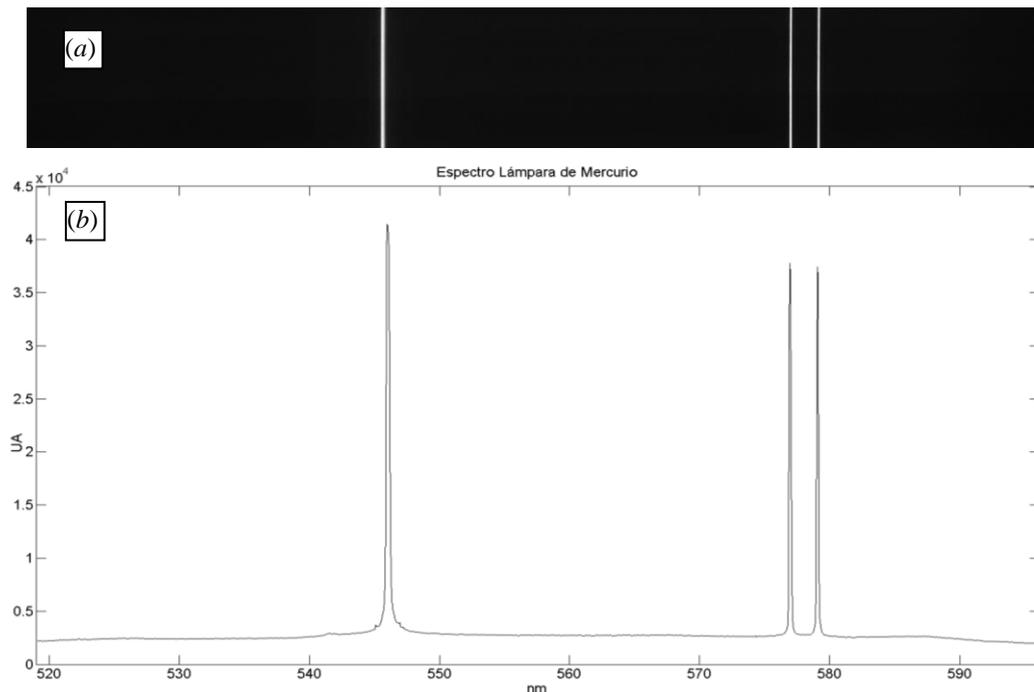


Figura 9 – Imagen de sección del espectro de una lámpara de mercurio (a), espectro de la misma lámpara (b).

En la Figura 9 (a), se muestra la imagen obtenida por la cámara CCD Chameleon, de algunas de las líneas espectrales emitida por una lámpara de Hg. En la Figura 9 (b), se presentan las líneas espectrales, después del procesamiento correspondiente a una parte de la región visible del espectro electromagnético.

5. CONCLUSIONES

Se diseñó y construyó un espectrómetro óptico de difracción basado en elementos ópticos comerciales y una cámara CCD monocromática como elemento detector, dotado de un disparador externo. El desempeño del espectrómetro construido estuvo acorde a lo previsto en la fase de diseño y cumplió con los requerimientos. Su costo estimado es varias veces menor a espectrómetros comerciales de su misma clase.

EL ancho de banda espectral de trabajo obtenido para el espectrómetro construido es de 79.9 nm, el valor efectivo FWHM de la resolución espectral en la zona adyacente a 500 nm es de 0.27 de nm.

Se desarrollaron los códigos numéricos de procesamiento y análisis espectral en la plataforma de programación de Matlab, se aprovechó la capacidad de manejo de matrices y la rápida programación de interfaces gráficas para el manejo del espectrómetro construido.

Este elemento óptico de medición, por las características de diseño, resolución espectral y la posibilidad mecánica de giro de la rejilla de difracción, hacen que sea un elemento apropiado para el desarrollo de sistemas LIBS.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.D. Cremers, and J.L. Radziemski. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2006.
- [2] E. Tognoni et al. "Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches," in *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, 2002, pp. 1115-1130.
- [3] O. Ormachea. "Diseño y construcción de un prototipo funcional de generación óptica cuántica (laser)," en *Investigacion & Desarrollo*, vol. 7, 2007, pp. 71-82.
- [4] O. Ormachea. "Diseño y construcción de un laser solido pulsado del tipo YAG:Nd⁺⁺⁺." *Revista Boliviana de Física*, vol. 13, pp. 54-57, 2007.
- [5] O. Ormachea y M. Delgado. "Diseño y construcción de un láser pulsado portátil del tipo YAG:Nd⁺⁺⁺ para aplicaciones LIBS," en *Investigacion & Desarrollo*, vol. 11, 2011, pp. 85-97.
- [6] J. James. *Spectrograph Design Fundamentals*. Cambridge: University Press, 2007.
- [7] C. Buil. "Theoretical Parameters for the Design of a "Classical" Spectrograph". [Online]. Available: http://www.astrosurf.com/buil/us/stage/calcul/design_us.htm. [Accessed 29 November 2012].
- [8] *Chameleon Technical Reference Manual* [Online]. Available: http://www.ptgrey.com/products/chameleon/chameleon_usb_camera.asp. [Accessed 20 November 2012].
- [9] C. Palmer. "Gratinglab." [Online] Available: <http://gratings.newport.com/information/handbook/handbook.asp> [Accessed 30 November 2012].
- [10] S.E. Reichenbach. [Online] Available: <http://cse.unl.edu/~reich/CSCE472/Pointwise.pdf> [Accessed 30 November 2012].
- [11] J. T. Brownrigg. "Wavelength Calibration Methods for For Low Resolution Photodiode Array Spectrometers." *Applied Spectroscopy*, vol. 47, no. 7, pp. 1007-1014, 1993.
- [12] J. M. Lerner. "Imaging spectrometer fundamentals for researchers in the biosciences—A tutorial." *Cytometry*, vol. 69A, no. 8, pp. 712-734, 2006.