

Identificación de aceros por espectroscopia de rompimiento inducido por láser (LIBS) y análisis de componentes principales

U. Contreras^a, M.A. Meneses-Nava^a, D. Torres-Armenta^a, J. Robles-Camacho^b y O. Barbosa-García^a

^aGrupo de Propiedades Ópticas de la Materia, Centro de Investigaciones en Óptica A.C.,
Loma del Bosque 115, 37150 León, México.

^bLaboratorio de Arqueometría del Occidente, Instituto Nacional de Antropología e Historia,
Centro INAH Michoacán, Madero Oriente 799, Morelia, 58000, México.

Recibido el 18 de enero de 2012; aceptado el 27 de marzo de 2012

En la actualidad existe una producción de más de 100 000 aceros diferentes de acuerdo a su composición química y propiedades mecánicas; sin embargo, una vez en el mercado, no existe técnica alguna capaz de identificar y clasificar cualquier acero según su clase o grado. En este trabajo se describe un método capaz de identificar y clasificar aceros a través de la determinación de su composición química. El método propuesto se basa en un análisis de espectroscopia atómica procedente de la técnica LIBS así como del análisis multivariado de los espectros de emisión. Para aceros pertenecientes a diferentes clases se detectaron diferencias espectrales considerables debidas a su composición elemental, lo que hace posible su identificación de una manera rápida. En el caso de dos aceros analizados de una misma clase, pero de distinto grado, la información espectral no es suficiente para una discriminación satisfactoria a simple vista ya que las diferencias en composición son relativamente bajas ($< 0.5\%$); sin embargo, con el análisis de componentes principales (PCA) se logró la discriminación de las 4 muestras de acero (de acuerdo a su clase y grado).

Descriptores: Espectroscopia de rompimiento inducido por láser; LIBS; PCA; aceros; métodos multivariados.

Nowadays there exist more than 100 000 different types of steels according to their chemical and physical properties. Nevertheless there is not a unique method capable to identify or classify any sample of steel according to its class or grade. In this work it is described a method capable to identify and classify steels due to the chemical composition determination. The proposed method is based in the analysis of atomic spectra by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and Principal Component Analysis (PCA). For steels from different classes it is possible to discriminate them due to their chemical composition. For steels from the same class but different grade, the information on the spectra is not sufficient for a satisfactory discrimination because of the relatively low difference in composition ($< 0.5\%$); however, discrimination of all analyzed samples is possible using PCA.

Keywords: Laser induced breakdown spectroscopy; LIBS; PCA; Steels; multivariate analysis.

PACS: 93.30+w; 40.62.Fi; 52.38.Mf; 02.50.Sk

1. Introducción

Desde las primeras evidencias antropológicas de manipulación de meteoritos sideríticos (Fe/Ni) hace más de 6000 años y el inicio de la “Era de Hierro” entre 1500 y 1000 a.C., con la concebida evolución metalúrgica, el acero se ha convertido en una de las aleaciones más importantes en la vida del ser humano debido a la amplia gama de propiedades físicas que se obtienen al combinar ciertos elementos a baja concentración con el hierro [1]. Hoy en día existen más de 100 000 estándares de aceros agrupados en más de 200 clases de acuerdo a su composición química, en donde cada clase contiene a su vez aceros a diferentes grados (en donde varía la concentración de algunos de sus elementos químicos) [2]. Se han desarrollado técnicas de identificación como la prueba magnética, la cual puede diferenciar aceros sin respuesta magnética (aceros de clase 300 por ejemplo) de aquellos que presentan propiedades magnéticas. Sin embargo, esta prueba no es capaz de diferenciar, por ejemplo, entre un acero 303 y un acero 304 (ninguno presenta respuesta magnética) que pertenecen a una misma clase y distinto grado. También existen técnicas que utilizan reactivos químicos capaces de discriminar entre aceros inoxidables y aceros oxidables. Otras pruebas existentes permiten la identificación de algún elemento específico co-

mo molibdeno (Mo) o Azufre (S), discriminando aceros que contienen estos elementos específicos de aquellos que no los contienen [3]. A pesar de la amplia gama de pruebas para la identificación de aceros, no existe una técnica establecida para la identificación y clasificación de cualquier tipo de acero de manera rápida y confiable.

La espectroscopia de rompimiento inducido por láser (LIBS por su acrónimo en inglés) es una técnica capaz de analizar la composición atómica de cualquier material sin importar el estado de agregación en que se encuentre. En el caso de materiales sólidos, cuando un pulso láser de alta potencia golpea una superficie, la energía del láser se transforma en calor y la temperatura del material sólido se incrementa produciendo una rápida fusión y/o evaporación del material. Debido a que el vapor producido está formado por átomos, iones y electrones y puede alcanzar temperaturas muy altas (del orden de 1×10^4 K) se produce un plasma. En el caso de pulsos de algunos nanosegundos (o de mayor duración), parte del pulso láser es absorbido por el plasma aumentando su ionización y temperatura. Después de este proceso conocido como ablación láser, prosigue una emisión continua (bremsstrahlung) producida principalmente por el choque entre electrones libres, una emisión por recombinación de electrones

TABLA I.

Acero	Composición elemental (%)								
	Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Otros
304	70.46 ± 2.25	.08	2.00	.75	.04	.03	18.0 - 20.0	8.0 - 10.5	
1010	99.35 ± 0.17	.08 - .13	.30 - .60	-	.04	.05	-	-	-
1018	98.98 ± 0.17	.15 - .20	.60 - .90	-	.04	.05	-	-	-
D-2	84.79 ± 1.85	1.4 - 1.6	.10 - .60	.10 - .60	.03	.03	11.0 - 13.0	-	1.95 - 3.05

e iones y una emisión de líneas espectrales generada por el decaimiento de electrones a niveles permitidos de los átomos que componen el plasma. En general, la mayoría de los elementos emiten múltiples líneas a longitudes de onda características de cada elemento en el rango ultravioleta – visible – infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR). Debido a que el bremsstrahlung y la emisión por recombinación decaen temporalmente primero que las líneas espectrales, es posible identificar mediante LIBS los elementos del plasma monitoreando el espectro de emisión en la fase final del decaimiento del plasma. En la actualidad LIBS representa una de las técnicas más prominentes en la industria acerera como herramienta de monitoreo rápido e *in-situ* durante el proceso de producción tanto en muestras de prueba sólidas [4] como en acero fundido a altas temperaturas [5]. Gracias a su proceso de ablación laser inherente, la técnica es capaz de generar un perfil de profundidad del material analizado en función de su composición química, lo que permite identificar y/o eliminar capas o revestimientos de manera controlada y con gran precisión [4,6,7]. En la literatura también se ha reportado el uso de LIBS en combinación con análisis estadísticos para la determinación de cambios de fase y micro estructuras en piezas industriales de acero [8]. En el presente trabajo se describe la técnica LIBS y el procedimiento experimental que se llevó a cabo para la identificación elemental y discriminación de 4 diferentes muestras de acero. En la siguiente sección del artículo se describe el material utilizado y las técnicas e instrumentación empleadas en el experimento y en la parte subsecuente se presentan y discuten los resultados más sobresalientes del análisis de aceros.

2. Materiales y metodología experimental

2.1. Materiales

Las muestras empleadas para el desarrollo de este trabajo consistieron en 4 diferentes aceros comerciales, 2 aceros de clase 1000 (1010 y 1018), un acero de clase 300 (acero 304) y un acero D-2. La Tabla I muestra la composición elemental reportada para los 4 aceros analizados de acuerdo a los estándares mundiales de acero [2].

2.2. Arreglo experimental

Un diagrama esquemático de la técnica LIBS utilizada en este experimento se muestra en la Fig. 1. Pulsos generados a

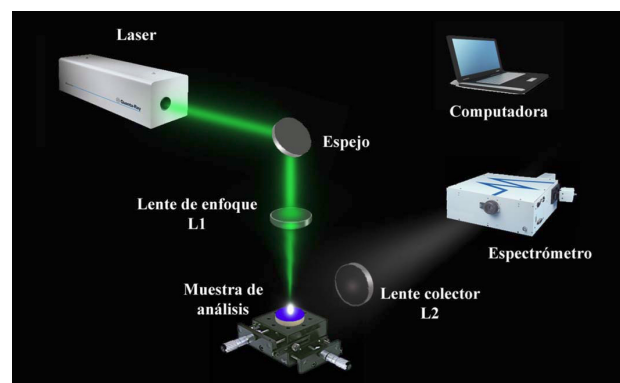


FIGURA 1. Arreglo LIBS experimental.

partir del segundo armónico (532 nm) de un láser Nd: YAG con una tasa de repetición de 10 Hz y ancho medio FWHM de 10 ns son enfocados de manera perpendicular sobre la superficie de la muestra a analizar utilizando una lente convergente L1 de 75 mm de distancia focal. La luz emitida por el plasma, generado a partir de los pulsos enfocados sobre la muestra, es colectada perpendicularmente a la dirección de excitación utilizando una lente convergente L2 de 100 mm de distancia focal. La lente L2 enfoca la luz colectada en la rendija de entrada de un espectrómetro Czerny-Turner (Spectra Pro 500i Action Research Corp) acoplado a un detector CCD intensificado (Princeton Instruments, Inc.) donde se registra la información espectral para posteriormente ser procesada y analizada en un ordenador. La adquisición de la señal es sincronizada temporalmente utilizando un generador de retraso temporal (PG-200, Princeton Instruments, Inc.). La adquisición temporal de 1 μ s se llevó a cabo 255 ns después de disparar el láser. Utilizando estos tiempos fue posible resolver espectralmente emisiones de los átomos presentes en el plasma con prácticamente nula señal de fondo (bremsstrahlung y luz emitida por recombinaciones electrón-ion).

2.3. Identificación espectral

Los espectros obtenidos experimentalmente son analizados mediante un programa desarrollado por los autores en la plataforma Matlab. El programa realiza básicamente tareas de pre-procesamiento espectral como sustracción de señal de fondo (background) e interpolación del espectro, entre otras, así como tareas de reconocimiento de señal utilizando como referencia una base de datos espectral del NIST (National Institute of Standards and Technology) [9]. La base de

datos contiene información de todos los átomos neutros de la tabla periódica y sus respectivos iones a primer y segundo grado de ionización. Para cada átomo neutro y/o ión, con una probabilidad de encontrarse en el espectro problema, se genera un espectro con perfiles lorentzianos a partir de las intensidades relativas y su respectiva longitud de onda para cada emisión atómica obteniendo así un espectro sintético. El programa identifica las emisiones atómicas (o picos) en el espectro experimental y lo correlaciona con cada espectro sintético generado a partir de la base de datos mencionada.

2.4. Análisis estadístico

Los espectros de emisión atómica de aceros pueden contener hasta 100000 variables si se cuenta con una alta resolución espectral y se analiza todo el espectro UV-VIS-NIR. En general, los espectros contienen información atómica, iónica, molecular y señal de fondo (background), lo que vuelve complejo su análisis. Para facilitar el manejo de tanta información existen técnicas de análisis multivariado que comprimen o reducen la información espectral sin perder información esencial. En la literatura se ha reportado el uso de técnicas como Análisis de Componentes Principales (PCA) para simplificar la información obtenida con la técnica LIBS [10,11]. PCA es un método estadístico no supervisado que encuentra combinaciones lineales de las variables (Componentes Principales) que describen de manera óptima las tendencias para determinado conjunto de muestras. PCA se basa en una transformación lineal del espectro, que reduce el número de variables originales (longitudes de onda en nuestro caso) a un número menor de componentes o variables, reduciendo así la dimensionalidad y complejidad del problema conservando las características principales de todo el espectro original [12,13]. Para calcular los componentes principales, se utilizó una matriz con 60 muestras espectrales (filas) y 250 variables o longitudes de onda (columnas) que representan un rango espec-

tral aproximado de 10 nm. El rango espectral utilizado para el análisis es 350-360 nm ya que en esta ventana espectral se concentran emisiones de la mayoría de los elementos constituyentes del acero. Para el análisis estadístico se adquirieron un total de 15 espectros para cada muestra bajo las mismas condiciones experimentales, donde cada espectro representa la acumulación de 30 pulsos laser.

3. Resultados y discusión

3.1. Optimización de parámetros

La información cualitativa de los aceros se puede obtener a partir de la luz emitida por el plasma producido por un solo pulso láser (Fig. 2); lo que hace posible el análisis de una muestra de acero de una manera rápida (fracciones de segundo una vez implementada la técnica), y precisa ya que se pue-

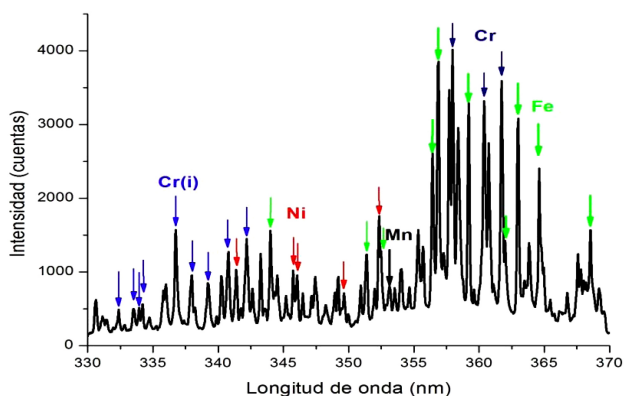


FIGURA 2. Espectro de emisión atómica (330-370 nm) producido a partir de un pulso láser (FWHM temporal de 10 ns y 7 mJ de energía) enfocado sobre la superficie del acero 304. Las flechas azules, rojas, verdes y negras indican la ubicación de las emisiones más intensas de Cr, Ni, Fe y Mn respectivamente para el intervalo espectral mencionado.

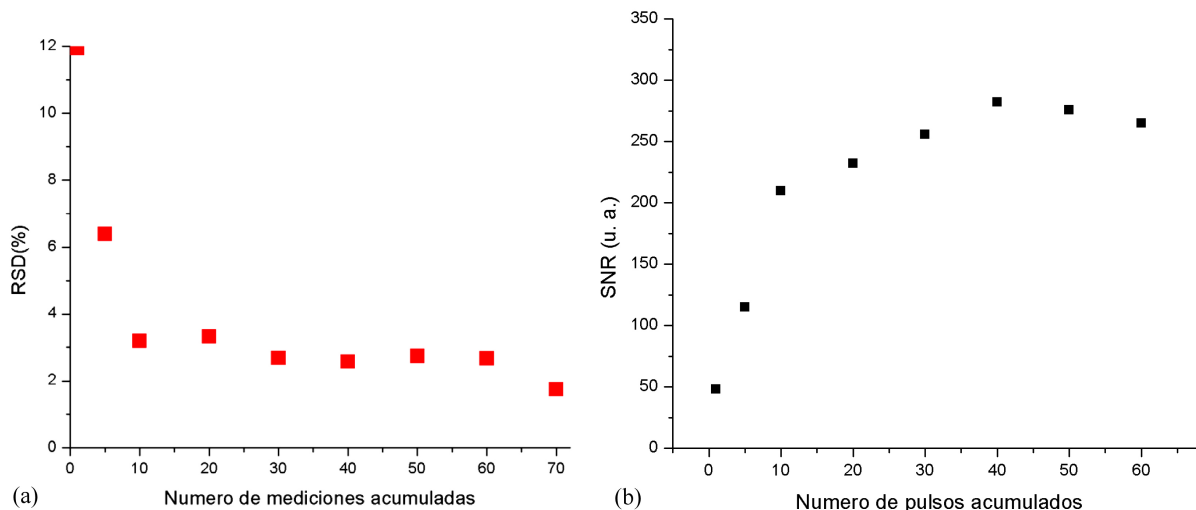


FIGURA 3. (a) Desviación estándar relativa (RSD) y (b) Señal a ruido (SNR) en función de los pulsos acumulados en el experimento de LIBS.

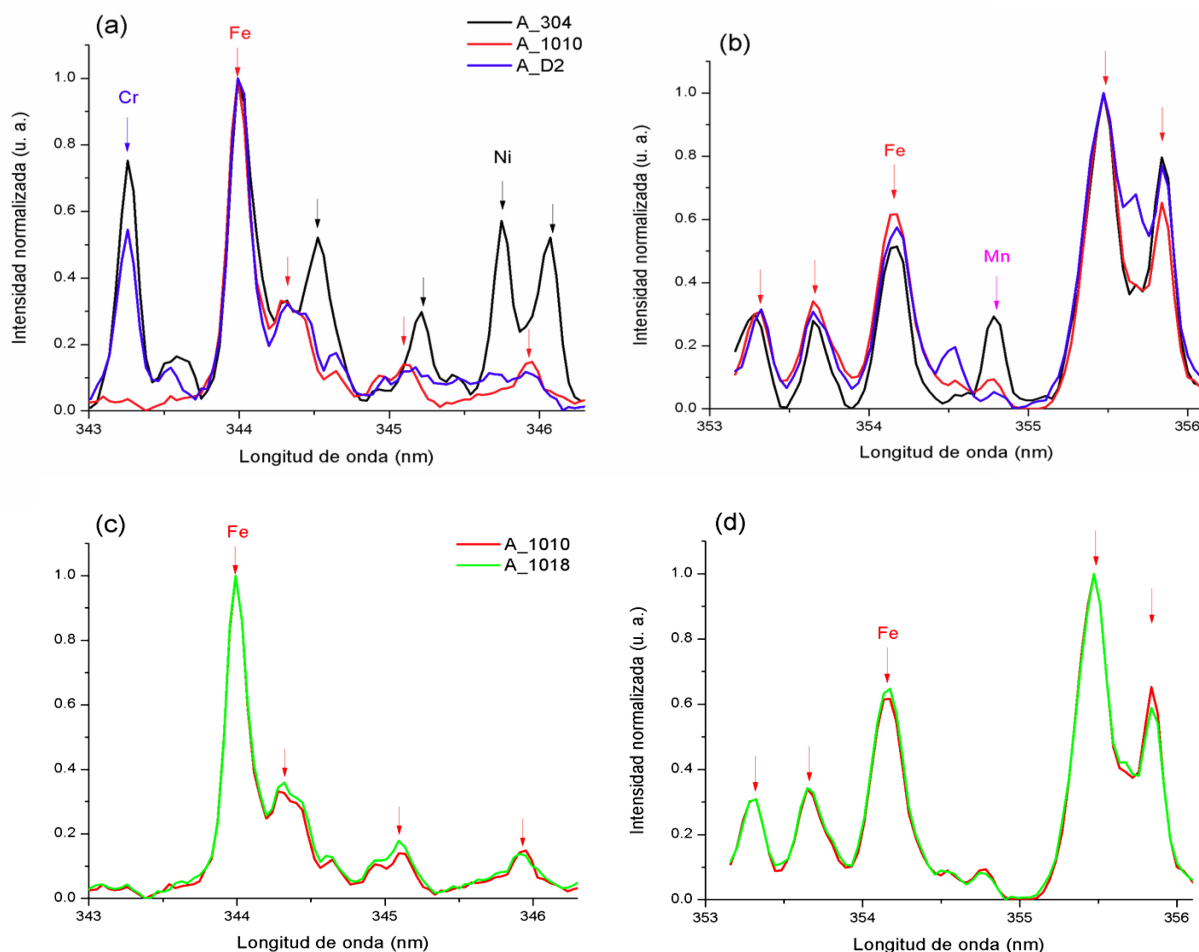


FIGURA 4. Espectros de emisión atómica de 3 clases diferentes (aceros 304, 1010 y D2) en las ventanas espectrales de (a) 343-346 nm y (b) 353-356 nm. En dichos espectros es posible identificar emisiones de Fe, Cr, Ni y Mn. Espectros de misma clase y diferente grado (grados 1010 y 1018) en el rango espectral (c) 343-346 nm y (d) 353-356 nm.

de obtener información espectral de elementos característicos de los aceros. Esta información espectral se puede utilizar para diferenciar entre aceros de composición química diferente, por ejemplo, se pueden diferenciar aceros inoxidables (con presencia de átomos de Cr) de aquellos oxidables (aceros sin átomos de Cr) con resultados prácticamente instantáneos y con daños superficiales mínimos (como se discutirá en la Sec. 3.4 de este documento).

En el caso de un análisis cualitativo confiable (o un análisis estadístico como se discutirá más adelante), es importante optimizar la señal a ruido y minimizar los errores producidos por variaciones pulso a pulso en el experimento. Una manera de optimizar la señal es acumulando los espectros generados por diferentes pulsos. Un análisis de la desviación estándar relativa (RSD) muestra que la señal mejora conforme acumulamos una mayor cantidad de pulsos (Fig. 3(a)), sin embargo, entre los 30 y 60 pulsos la variación de la RSD es prácticamente nula ($2.66 \pm 0.08\%$). El valor mínimo en RSD es de 1.75% y se obtiene al acumular 70 pulsos, sin embargo, el daño producido por 70 pulsos es considerablemente mayor que el daño producido por 30 pulsos. Una tendencia similar

se observa en el caso de la razón señal a ruido (SNR) como puede observarse en la Fig. 3(b). La razón señal a ruido alcanza un valor máximo al acumular 40 pulsos en el experimento manteniendo valores similares entre los 30 y los 60 pulsos. Con el objetivo de causar el menor daño posible en las muestras de acero y obtener a la vez una señal óptima para el análisis, los experimentos posteriores se llevaron a cabo acumulando 30 pulsos para cada espectro.

3.2. Análisis espectral

Un análisis óptico simple, basado en la emisión atómica de elementos presentes en aceros, abre la posibilidad de discriminar entre clases de acero a través de la detección óptima de elementos característicos para cada clase. En la Fig. 4(a) y 4(b) se muestran los espectros de emisión de las 3 clases de aceros analizadas en los intervalos 343-346 nm (Fig. 4(a)) y 353-356 nm (Fig. 4(b)). Los rangos mostrados en las Figs. 4(a) y 4(b) son representativos de todas las muestras ya que en ellas se encuentra información atómica de la matriz (Fe) y de elementos característicos de los aceros como Cr, Ni y Mn. En el rango mostrado en la Fig. 4(a), es eviden-

te la presencia de emisiones de Ni para el caso del acero 304 o la ausencia de Cr para el acero 1010. Así mismo, se puede observar en la Fig. 4(b) una diferencia en intensidad de la emisión de Mn en las clases analizadas.

Es evidente que entre mayores sean las diferencias en composición entre muestras analizadas, más sencillo será discriminarlas como lo ejemplifica la comparación entre espectros emitidos por aceros de distintas clases (Figs. 4(a) y 4(b)). Sin embargo, cuando se analizan aleaciones de una misma clase y distinto grado con diferencias en composición relativamente bajas como el caso de los aceros 1010 y 1018 (donde el contenido de Fe y C entre ambas muestras difiere en menos de 0.5 %) la discriminación no es posible de forma visual a partir de las intensidades de las emisiones atómicas. La dificultad de discriminar entre los aceros de clase 1000 se debe principalmente a que ambos aceros contienen prácticamente la misma cantidad de Fe (Tabla I). Las Figs. 4(c) y 4(d) muestran la emisión espectral de los aceros 1010 y 1018 en los rangos espectrales de las Figs. 4(a) y 4(b) respectivamente. En el caso de los aceros 1010 y 1018 las diferencias espectrales pasan prácticamente desapercibidas ya que los espectros aparecen superpuestos (Figs. 4(c) y 4(d)), lo que hace difícil la discriminación de aceros de distinto grado.

Aunado a la dificultad anterior, no es posible monitorear las líneas visibles emitidas por el C, elemento con una diferencia relativamente alta en composición entre los aceros en cuestión (0.08 – 0.13 % y 0.15 – 0.20 % para los acero 1010 y 1018 respectivamente), ya que las emisiones C se traslapan con las emisiones de Fe, siendo éstas últimas más intensas principalmente por su alta concentración en la aleación.

3.3. Identificación de aceros

El objetivo original de PCA es reducir el número de variables a un número mucho menor conservando la mayor información posible del espectro original. Una vez que se aplica PCA a la matriz que contiene la información espectral de los aceros resulta un modelo PCA constituido por 2 nuevas variables o componentes principales. Estas nuevas variables que llamaremos PC1 y PC2 conservan respectivamente el 62 % y 37 % de la varianza total de las variables originales. Es decir, en estas dos nuevas variables está contenida el 99 % del total de la varianza de los datos originales, lo cuál resulta ventajoso ya que la combinación lineal de las 250 variables genera un sub-espacio de 2 nuevas dimensiones conservando prácticamente toda la información original. En este caso es posible graficar la información con respecto a estas 2 nuevas variables generando un plano PC1-PC2 (Fig. 5). En este nuevo plano PC1-PC2 se puede graficar a cada espectro (muestra de acero) como un punto. Los modelos de PCA que resultan bi-dimensionales o tri-dimensionales resultan particularmente útiles para identificar patrones o tendencias dentro de un determinado grupo de muestras. En el caso de los aceros analizados, podemos ver en la Fig. 5 que se han agrupado de acuerdo a su clase y grado.

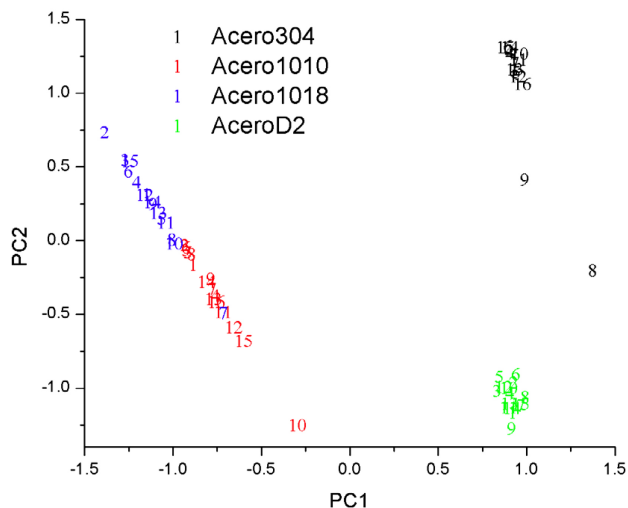


FIGURA 5. Plano PC1-PC2 obtenido a partir del análisis de PCA para 60 espectros de emisión de aceros medidos en un rango espectral de 350-360nm. Los aceros se distribuyen de acuerdo a su clase y grado según sea el caso.

El plano PC1-PC2 muestra una clara separación de los 4 aceros analizados, en donde las 3 clases diferentes se encuentran en regiones específicas y bien definidas dentro del plano. Los espectros del acero 304 se ubican en el cuadrante superior derecho, mientras que los espectros del acero D2 se agruparon en la zona inferior derecha. En la parte negativa de PC1 se agrupan los aceros 1010 (números rojos) y 1018 (números azules) separados principalmente por la segunda componente PC2 (positivo para el acero 1018 y negativo para el acero 1010). La separación entre aceros de diferente clase es mayor a la separación entre aceros de una misma clase pero diferente grado (grupo rojo y azul) como es de esperarse, ya que la diferencia en composición química entre clases es mayor a la diferencia en composición química entre grados de una misma clase. La dispersión de los puntos analizados en cada grupo (color) de aceros sugiere una heterogeneidad (en composición química) superficial en las muestra de acero, aunque dicha heterogeneidad no es crítica ya que a pesar de la dispersión, las 15 mediciones de cada acero se agrupan en áreas bien definidas. El análisis de PCA muestra la facilidad con que pueden agruparse diferentes clases de acero, así como la separación dentro de una misma zona, de aceros de diferente grado de una misma clase.

3.4. Daño superficial

El daño superficial de las muestras analizadas depende principalmente de la longitud de onda del láser empleado, la energía por pulso láser utilizada, duración del pulso y el sistema de enfoque del pulso láser. En una versión simple de la teoría de ablación láser, la longitud de onda, energía y duración de los pulsos afectan la longitud de penetración o profundidad de daño sobre la muestra, mientras que el sistema de enfoque limitará el área superficial del cráter producido por la ablación láser.

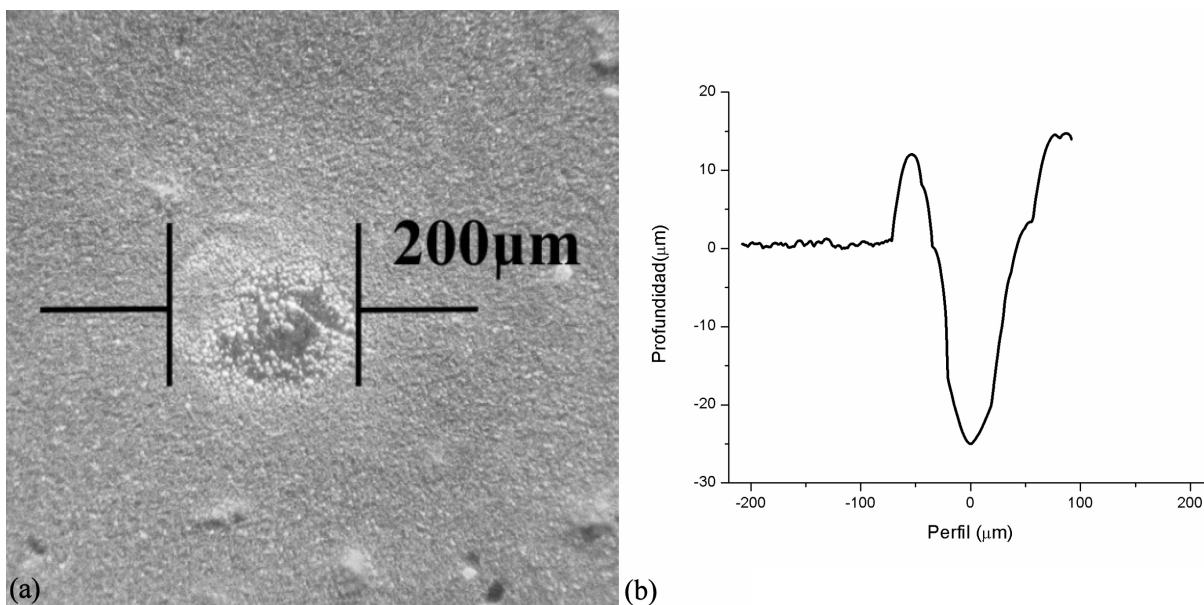


FIGURA 6. (a). Imagen superficial del cráter de ablación producido por un pulso láser de 10ns (FWHM) y 7mJ de energía sobre una muestra de acero 304. (b) Perfil de profundidad generado con 30 pulsos láser.

Los experimentos desarrollados en este trabajo se consideran prácticamente no destructivos, ya que los cráteres producidos por los impactos de los pulsos laser enfocados con una lente de 75 mm oscilan en los 200 μm de diámetro (Fig. 6).

Utilizando un pulso laser, a 532 nm y 10 ns de duración (FWHM), de 7 mJ de energía enfocado sobre una superficie plana de acero, se produce un cráter con dimensiones de aproximadamente 200 μm de diámetro y una profundidad de penetración menor a 1 μm (Fig. 6(a)). En el caso de 30 pulsos consecutivos sobre un mismo punto de la superficie (como en el caso del análisis estadístico mostrado en la sección anterior), se analizó la profundidad del daño utilizando un perfilómetro. Con las condiciones experimentales descritas se producen daños superficiales de 200 μm de diámetro y 25 μm de profundidad (Fig. 6(b)).

La energía de un pulso láser a 532 nm enfocada en un área circular con diámetro de 200 μm genera una irradiancia de $22 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$, estando un orden de magnitud por encima del umbral de ablación laser (10^7 W/cm^2). Debido a que el área de enfoque (200 μm de diámetro) se puede disminuir con la óptica adecuada, podríamos obtener información espectral de los aceros produciendo cráteres de menor área disminuyendo así el daño superficial en la muestra analizada. Se ha reportado el uso de objetivos de microscopio como sistema de enfoque, lo que conlleva a utilizar energías más bajas para alcanzar el umbral de ablación y producir diámetros de cráteres superficiales menores a los 10 μm en diversos materiales [14]. MicroLIBS (μLIBS) es una creciente área de

investigación en la cuál se emplean energías del orden de microJoules (μJ) para generar la ablación, lo que permite (con la óptica adecuada) realizar microanálisis superficiales con resoluciones laterales (diámetros de cráteres) de aproximadamente 1 μm y profundidades del orden de 1 nm [14] haciendo más atractiva a la técnica LIBS para aplicaciones donde el daño superficial es crítico. Recientemente se han desarrollado láseres pulsados con energías de salida de μJ [14,15] que son más compactos y robustos ampliando las posibilidades de implementar sistemas LIBS portátiles para aplicaciones in-situ.

4. Conclusiones

La técnica de espectroscopia de rompimiento inducido por láser, en conjunto con el análisis multivariado de PCA permite, tanto la identificación de la mayoría de los elementos presentes en aceros, como la agrupación de aceros sin importar su clase o grado de manera rápida y prácticamente no destructiva (cantidades de material destruido del orden de μg). De igual forma, si se genera una base de datos que contenga información espectral de todas las clases y grados de acero, se abre la posibilidad de implementar un método capaz de identificar y clasificar cualquier tipo de acero de una manera práctica y rápida; que además puede ser empleada tanto en el laboratorio como en la industria acerera durante el proceso de producción o para el monitoreo *in-situ* de control de calidad en aleaciones de cualquier tipo.

1. R.E. Hummel, *Understanding materials Science* (Springer, 2nd Edition, 2004)
2. J.E. Bringas, *Handbook of comparative world steel standards 3rd ed.* (ASTM International. West Conshohocken, PA. 2004).
3. *Atlas Steels Australia. Stainless Steel - Sorting and Identification Tests.* Available via <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1234> Accessed Sept 20 2011.
4. V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll y M. Hemmerlin, *J. Anal. At. Spectrom.* **19** (2004) 451.
5. C. Aragon, J. A. Aguilera, J. Campos, *Applied spectroscopy* **47** (1993) 606.
6. H. Balzer, H. Holters, V. Sturm y R. Noll, **385** (2006) 234.
7. H. Balzer, H. Holters, V. Sturm y R. Noll, *Spectrochimica Acta Part B* **60** (2005) 1172.
8. S. Yao, J. Lu, K. Chen, S. Pan, J. Li, M. Dong, *Applied Surface Science* **257** (2011) 3103.
9. Yu. Ralchenko, A.E. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), [Online]. Available via <http://physics.nist.gov/asd3> Accessed Sept 21 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
10. F. De Lucia y J.L. Gottfried, *Materials Today* **14** (2011) 274.
11. A. Kumar, S. Sreedhar, I. Barman, N. Dingari, S. Rao, P. Kiran, S. Tewari y G. Kumar, *Talanta* **87** (2011) 53.
12. B.G. Richard, *Chemometrics. Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant* (John Wiley & Sons LTD England; 2003).
13. I.T. Jolliffe *Principal Component Analysis* (Second Edition. Springer-Verlag New York, Inc. 2002).
14. J.P. Singh, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (Elsevier, The Netherlands; 2007).
15. B. Ortac, M. Baumgartl, J. Limpert y A. Tünnermann, *Optics Letters* **34** (2009) 1585.