# ANÁLISIS DE ELEMENTOS ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS EN AGUA DE FORMACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

# FABIAN ALEXANDER TUNAROSA RODRÍGUEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE QUÍMICA BUCARAMANGA 2013

# ANÁLISIS DE ELEMENTOS ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS EN AGUA DE FORMACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

FABIAN ALEXANDER TUNAROSA RODRÍGUEZ

Trabajo de grado para optar al título de Químico

> Director ENRIQUE MEJÍA-OSPINO Químico Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE QUÍMICA BUCARAMANGA 2013

En memoria de mi padre

Ricardo Tunarosa Wirachá

#### AGRADECIMIENTOS

Expreso sincero agradecimiento:

Al Creador del Universo por dispensarme el tiempo y la energía para terminar este trabajo.

A mi Familia por proporcionarme el apoyo, el amor y la confianza necesaria para iniciar y finalizar esta actividad. A Erika por su ánimo y comprensión en los momentos difíciles (además de acompañarme en la edición y el diseño de las gráficas del libro).

Al Pr. Enrique Mejía-Ospino por su paciencia para recibir los resultados de este proyecto y enseñarme que un buen científico también puede ser una persona valiosa.

Al Pr. Rafael Cabanzo por su completa colaboración y ayuda pertinente en el Laboratorio donde los fenómenos no distinguen disciplinas.

A Andrea Agudelo y Wilson Cañas quienes estuvieron al tanto del tema de investigación; su interés contribuyó a concretar ideas importantes.

A Álvaro Villar y Fredy Carvajal por su generosa colaboración al resolver inquietudes y facilitar la planeación de partes fundamentales del proyecto.

Y a aquellos compañeros del LEAM y del ICP que con su experiencia, amabilidad y conocimientos hicieron que la práctica experimental fuera agradable.

# CONTENIDO

		Página
INTRODUC	CIÓN	22
1. MARC	O TEÓRICO	26
1.1. Espec <i>Breakdown</i>	troscopía de plasma inducido por láser ( <i>Laser-Induced</i> <i>Spectroscopy</i> : LIBS)	26
1.1.1. El pr	oceso LIBS	27
1.1.1.1.	El láser en LIBS	28
1.1.1.1.1.	Partes principales del láser	28
1.1.1.1.2.	Emisión estimulada	29
1.1.1.1.3.	Generación del segundo armónico	33
1.1.1.2.	Ablación laser y la formación del plasma	36
1.2. Configuración del sistema LIBS		
1.3. Análisis cuantitativo de LIBS		
1.3.1. Límite de detección (LOD) y Límite de cuantificación (LOQ)		
1.4. Agua de formación		
2. ESTADO	D DEL ARTE	50
2.1. LIBS en muestras líquidas		
2.1.1. Análi	sis de muestras acuosas	53
2.1.1.1.	Análisis de elementos alcalinos y alcalinotérreos	55

3. METOD	OLOGÍA	60	
3.1. Selec	ción de muestras	60	
3.2. Montaje LIBS			
3.2.1. Sele	cción de parámetros de operación del ICCD	63	
3.3. Prepa	ración de soluciones de referencia	64	
3.3.1. Solu	ciones referencia de calibración	65	
3.3.1.1.	Sodio (Na⁺)	65	
3.3.1.2.	Potasio (K <sup>+</sup> )	65	
3.3.1.3.	Magnesio (Mg <sup>+2</sup> )	66	
3.3.1.4.	Calcio (Ca <sup>+2</sup> )	67	
3.3.1.5.	Bario (Ba <sup>+2</sup> )	67	
3.3.2. Soluciones referencia de verificación			
3.4. Calibración			
3.5. Verificación			
3.6. Análisis de muestras de agua de formación			
3.7. Análisis de datos		72	
4. RESUL	TADOS	73	
4.1. Calibr	ación	73	
4.1.1. Sodio (Na <sup>+</sup> )			
4.1.2. Pota	sio (K <sup>+</sup> )	77	
4.1.3. Magnesio (Mg <sup>+2</sup> )			
4.1.4. Calc	82		

4.1.5. Bario (Ba <sup>+2</sup> )	85
4.2. Verificación	88
4.2.1. Solución referencia de verificación 1	88
4.2.2. Solución referencia de verificación 2	88
4.3. Muestras	92
CONCLUSIONES	100
RECOMENDACIONES	101
BIBLIOGRAFIA	102
ANEXOS	115

# LISTA DE ANEXOS

Página

A.3.1. Mo	ntaje LIBS	115
A.3.1.1.	Pruebas preliminares	115
A.3.1.2.	Selección de parámetros de operación del ICCD	117
A.4.1. Cal	ibración	119
A.4.1.1.	Sodio (Na⁺)	119
A.4.1.2.	Potasio (K <sup>+</sup> )	121
A.4.1.3.	Magnesio (Mg <sup>+2</sup> )	122
A.4.1.4.	Calcio (Ca <sup>+2</sup> )	123
A.4.1.5.	Bario (Ba <sup>+2</sup> )	124
A.4.2. Ver	ificación	125
A.4.2.1.	Solución referencia de verificación 1	125

A.4.2.2.	Solución referencia de verificación 2	126

# LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Tipos de láser más utilizados en LIBS (Cremers & Radziemski,2006)	32
Tabla 1.2. Factores que afectan el análisis cuantitativo en LIBS (Cremers& Radziemski, 2006)	45
Tabla 2.1. Límites de detección (LOD) en el análisis de elementosalcalinos y alcalinotérreos en matrices acuosas mediante LIBS	56
Tabla 3.1. Parámetros instrumentales del montaje LIBS	62
<b>Tabla 3.2.</b> Puntos de concentración para calibración de Na <sup>+</sup>	65
Tabla 3.3. Puntos de concentración para calibración de K <sup>+</sup>	66
Tabla 3.4. Puntos de concentración para calibración de Mg <sup>+2</sup>	66
<b>Tabla 3.5.</b> Puntos de concentración para calibración de Ca <sup>+2</sup>	67
Tabla 3.6. Puntos de concentración para calibración de Ba <sup>+2</sup>	68
Tabla 3.7. Concentración de los iones en las mezclas referencia de verificación	69
Tabla 3.8.         Parámetros de operación utilizados en la calibración de la           metodología	70
<b>Tabla 4.1.</b> Parámetros analíticos de la calibración de Na <sup>+</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)	76
<b>Tabla 4.2.</b> Parámetros analíticos de la calibración de K <sup>+</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)	79
<b>Tabla 4.3.</b> Parámetros analíticos de la calibración de Mg <sup>+2</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)	81
Tabla 4.4. Parámetros analíticos de la calibración de Ca <sup>+2</sup> e información	84

de la SLR (nivel de confianza: 95%)

<b>Tabla 4.5.</b> Parámetros analíticos de la calibración de Ba <sup>+2</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)	86
Tabla 4.6. Parámetros analíticos de la mezcla referencia de verificación 1	89
Tabla 4.7. Parámetros analíticos de la mezcla referencia de verificación 2	90
<b>Tabla 4.8.</b> Cuantificación de los elementos alcalinos y alcalinotérreos enlas muestras de agua de formación. Número de mediciones, n= 3	95
Tabla A.3.1. Resultados de pruebas preliminares de dispensación demuestras líquidas acuosas	115
Tabla A.3.2. Resultados de repetibilidad de medición de áreas	117
<b>Tabla A.4.1.</b> Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Na <sup>+</sup> (primer rango)	119
<b>Tabla A.4.2.</b> Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Na <sup>+</sup> (segundo rango)	119
<b>Tabla A.4.3.</b> Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de K <sup>+</sup>	121
<b>Tabla A.4.4.</b> Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Mg <sup>+2</sup>	122
<b>Tabla A.4.5.</b> Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Ca <sup>+2</sup>	123
<b>Tabla A.4.6.</b> Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Ba <sup>+2</sup>	124
Tabla A.4.7. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLRde la mezcla referencia de verificación 1	125
Tabla A.4.8.         Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR           de la mezcla referencia de verificación 2	126

# LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Partes principales del sistema de un láser (Noll, 2012)	28
Figura 1.2. Modelo de transición energética de cuatro niveles (Spectra- Physics, 2001)	30
Figura 1.3. Niveles energéticos de la fuente láser Nd:YAG (Spectra- Physics, 2001)	33
<b>Figura 1.4.</b> Generación del segundo armónico de frecuencia 2 $\nu$ , a partir de la frecuencia $\nu$ de la radiación electromagnética fundamental	35
Figura 1.5. Etapas del proceso de ablación láser (Singh & Thakur, 2007)	37
Figura 1.6. Ciclo de vida del plasma inducido por láser (Miziolek <i>et al.,</i> 2006)	39
Figura 1.7. Montaje básico de un sistema LIBS (Russo <i>et al.</i> , 2002; Michel & Chave, 2007)	42
Figura 1.8. Parámetros definidos en la monitorización de la radiación del plasma (Miziolek <i>et al.</i> , 2006)	42
Figura 2.1. Número de publicaciones de LIBS, revisión de todos los años hasta 2010. Método de búsqueda: all databases, all years, topic: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (ISI Web of Knowledge, 2011)	50
Figura 2.2. Tipos de muestras de matriz líquida analizadas por LIBS	52
<b>Figura 2.3.</b> Número de publicaciones de LIBS en el análisis de muestras acuosas, revisión de todos los años hasta 2010 ( <i>ISI Web of Knowledge</i> , 2011). Método de búsqueda: <i>all databases, all years, topic: Laser Induced Breakdown Spectrosocopy</i> AND <i>topic: Water analysis</i>	53
Figura 3.1. Configuración utilizada para dispensar las muestras acuosas por goteo	61
Figura 3.2. Diagrama completo del montaje LIBS	63

Figura 3.3. Diagrama de flujo del desarrollo de la metodología de cuantificación por LIBS	71
Figura 4.1. Curva de calibración de Na <sup>+</sup> . Primer rango	74
Figura 4.2. Curva de calibración de Na <sup>+</sup> . Segundo rango	74
<b>Figura 4.3.</b> Curva de calibración de Na <sup>+</sup> (primer rango), en la que se incluye la banda de confianza al 95% y la banda de regresión al 95%	75
Figura 4.4. Curva de calibración de Na <sup>+</sup> (segundo rango), en la que se incluye la banda de confianza al 95% y la banda de regresión al 95%	75
<b>Figura 4.5.</b> Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de Na <sup>+</sup> y del solvente (blanco)	77
Figura 4.6. Curva de calibración de K <sup>+</sup>	78
Figura 4.7. Curva de calibración de K <sup>+</sup> . Se incluye la banda de confianza al 95% y la banda de regresión al 95%	78
<b>Figura 4.8.</b> Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de K <sup>+</sup> y del solvente (blanco)	79
Figura 4.9. Curva de calibración de Mg <sup>+2</sup>	80
<b>Figura 4.10.</b> Curva de calibración de Mg <sup>+2</sup> . Se incluye la banda de confianza al 95% y la banda de regresión al 95%	81
<b>Figura 4.11.</b> Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de Mg <sup>+2</sup> y del solvente (blanco)	82
Figura 4.12. Curva de calibración de Ca <sup>+2</sup>	83
Figura 4.13. Curva de calibración de Ca <sup>+2</sup> . Se incluye la banda de confianza al 95% y la banda de regresión al 95%	83
<b>Figura 4.14.</b> Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de Ca <sup>+2</sup> y del solvente (blanco)	84
Figura 4.15. Curva de calibración de Ba <sup>+2</sup>	85
<b>Figura 4.16.</b> Curva de calibración de Ba <sup>+2</sup> . Se incluye la banda de confianza al 95% y la banda de regresión al 95%	86
Figura 4.17. Espectros de medidas individuales de las soluciones de	87

referencia	de las	curvas	de	calibración	de	Ba <sup>+2</sup> y	del solv	ente

<b>Figura 4.18.</b> Cuantificación efectuada a partir de la calibración de la metodología LIBS (predicción) <i>vs.</i> Concentración de la mezcla referencia de verificación 1. Se incluye la banda de confianza al 95%	89
<b>Figura 4.19.</b> Cuantificación efectuada a partir de la calibración de la metodología LIBS (predicción) <i>vs.</i> Concentración de la mezcla referencia de verificación 2. Se incluye la banda de confianza al 95%	90
Figura 4.20. Representación gráfica de los niveles de concentración de Na <sup>+</sup> en las muestras de agua de formación	93
Figura 4.21. Representación gráfica de los niveles de concentración de K <sup>+</sup> en las muestras de agua de formación	93
Figura 4.22. Representación gráfica de los niveles de concentración de Ca <sup>+2</sup> en las muestras de agua de formación	94
Figura 4.23. Espectros de emisión de la muestra de agua de formación D	96
Figura 4.24. Espectros de emisión de la muestra de agua de formación H	97
Figura 4.25. Espectros de emisión de la muestra de agua de formación N	98
Figura 4.26. Espectros de emisión de la muestra de agua de formación R	99
Figura A.3.1. Pruebas de dispensación de las muestras líquidas acuosas	115
Figura A.3.2. Comparación de espectros en modo de dispensación de chorro y de goteo	116
<b>Figura A.3.3.</b> Comparación de espectros con diferentes valores de <i>t</i> <sub>d</sub> referenciados en la señal Na <i>I</i>	118
<b>Figura A.3.4.</b> Comparación de repetibilidad de mediciones de área en función de $t_d$	118
Figura A.4.1. Gráfica de residuales de SLR de Na <sup>+</sup> . Primer rango	120
Figura A.4.2. Gráfica de residuales de SLR de Na⁺. Segundo rango	120
Figura A.4.3. Gráfica de residuales de SLR de K <sup>+</sup>	121
Figura A.4.4. Gráfica de residuales de SLR de Mg <sup>+2</sup>	122
Figura A.4.5. Gráfica de residuales de SLR de Ca <sup>+2</sup>	123

Figura A.4.6. Gráfica de residuales de SLR de Ba <sup>+2</sup>	124
Figura A.4.7. Gráfica de residuales de SLR de cuantificación de mezcla referencia de verificación 1	125
Figura A.4.8. Gráfica de residuales de SLR de cuantificación de mezcla referencia de verificación 2	126

# LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS Y SÍMBOLOS

%E <sub>prom</sub>	Error porcentual respecto al promedio, sesgo (bias)			
%RSD	Percent Relative Standard Deviation (Desviación estándar			
	relativa porcentual)			
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy (Espectroscopía de absorción			
	atómica)			
AES	Atomic Emission Spectroscopy (Espectroscopía de emisión			
	atómica)			
API	American Petroleum Institute			
ASCII	American Standard Code for Information Interchange			
CCD	Charge-Coupled Device			
DP	Dual-Pulse (Doble pulso)			
е	Electrón			
E	Campo eléctrico			
Ei	Nivel energético i			
EII	Electron Impact Ionization (Ionización por impacto electrónico)			
EMSLIBS	Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown			
	Spectroscopy			
h	Constante de Planck			
i.e.	Id est (Esto es, es decir)			
IB	Inverse Bremsstrahlung (Bremsstrahlung inverso)			
ICCD	Intensified Charge-Coupled Device			
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy			
	(Espectroscopía de emisión atómica de plasma inductivamente			
	acoplado)			
In situ	En el sitio			
$I_P(A)$	Potencial de ionización de la molécula A			
ISI	Institute for Scientific Information			

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión			
	Internacional de Química Pura y Aplicada)			
KD*P	Dideuterio fosfato de potasio			
LA	Laser Ablation (Ablación láser)			
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation			
	(Amplificación de luz mediante emisión inducida de radiación)			
LEAM	Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular			
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Frecuentemente			
	traducida como Espectroscopía de plasma inducido por láser;			
	también conocida como Espectroscopía de ruptura inducida			
	por láser)			
LIPS	Laser-Induced Plasma Spectroscopy (Espectroscopía de			
	plasma inducido por láser)			
LOD	Limit of Detection (Límite de detección)			
LOQ	Limit of Quantification (Límite de cuantificación)			
LSS	Laser Spark Spectroscopy (Espectroscopía de chispa láser)			
MPI	Multiphoton ionization (Ionización multifotónica)			
n	Número de repeticiones			
n	Número de fotones			
Nd:YAG	Granate de itrio-aluminio dopado con iones de neodimio			
Ni	Población en el nivel energético i			
OES	Optical Emission Spectroscopy (Espectroscopía de emisión			
	óptica)			
Р	Valor de probabilidad en pruebas estadísticas			
Р	Polarización eléctrica			
рН	Potencial de hidrógeno (Índice del grado de acidez o			
	alcalinidad)			
ppm	Partes por millón			
Q-switch	Conmutación en modo Q para generación de pulsos láser			
	energéticos			

R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinación
RP	Recommended Practice
RSP	Repetitive Spark Pair
RSS	Repetitive Single Spark
S	Sample standard deviation (Desviación estándar de la
	muestra)
S	Slope of regression (Pendiente de la regresión)
SHG	Second-Harmonic Generation (Generación de segundo
	armónico)
SLR	Simple Linear Regression, least squares (Regresión lineal
	simple por mínimos cuadrados)
SP	Single-Pulse (Monopulso)
SP-LIBS	Single-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
	(Espectroscopía de plasma inducido por láser en modo
	monopulso)
SS	Single shot (Un solo disparo)
t	Factor de distribución de t-student
t <sub>b</sub>	Gate pulse width (Tiempo de registro o apertura)
t <sub>d</sub>	<i>Gate pulse delay</i> (Tiempo de retraso)
ua	Unidades arbitrarias
UIS	Universidad Industrial de Santander
UV	Ultravioleta
v.g.	<i>Verbi gratia</i> (Por ejemplo)
VS.	Versus (Frente a)
E0	Constante eléctrica del medio
λ	Longitud de onda
ν	Frecuencia de onda
Xi	Susceptibilidad eléctrica de orden i

**TITULO**: Análisis de elementos alcalinos y alcalinotérreos en agua de formación mediante espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)<sup>\*</sup>

AUTOR: Fabian Alexander Tunarosa Rodríguez\*\*

PALABRAS CLAVE: LIBS, agua de formación, agua de producción, cuantificación metales.

#### **CONTENIDO**

Este trabajo propone una metodología de cuantificación de elementos alcalinos (Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>) y alcalinotérreos (Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> y Ba<sup>+2</sup>) en agua de formación (o agua de producción) basada en la técnica de espectroscopía de plasma inducido por láser en modo monopulso (*single-pulse LIBS*). La ventaja principal al emplear LIBS reside en la ausencia o minimización de etapas de preparación de la muestra, el pequeño volumen requerido para efectuar el análisis y la rapidez de los resultados. Se construyó un sistema dispensador de muestra con dispositivos de fácil adquisición (bomba peristáltica y puntas de micropipeteador) el cual permite formar una gota de la muestra acuosa para enfocar el haz láser ( $\lambda = 532$  [nm]). Los parámetros analíticos de calibración, a saber: coeficientes de determinación (R<sup>2</sup>), límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ), se detallan en la **Tabla 1.** 

Parámetros	Elemento					
analíticos	Na⁺		K⁺	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>
R <sup>2</sup>	0.9744	0.9927	0.9966	0.9594	0.9768	0.9887
LOD [mg·L <sup>-1</sup> ]	8 ± 1		27 ± 1	5.0 ± 0.5	6.1 ± 0.6	8.7 ± 0.5
LOQ [mg·L <sup>-1</sup> ]	27 ± 4		90 ± 3	17 ± 2	20 ± 2	29 ± 2

Tabla 1. Parámetros analíticos de la metodología de cuantificación basada en LIBS

La calibración fue comprobada mediante mezclas referencia de verificación en las que se determinó la variabilidad y la veracidad de las mediciones expresada por la desviación estándar relativa porcentual (%RSD) y el sesgo (%E<sub>prom</sub>). Los valores de %RSD se encontraron entre 1 y 15% para del Mg<sup>+2</sup> y Ba<sup>+2</sup>, respectivamente. Por otra parte, el sesgo de la serie de mediciones se halló entre -3 y 18% para Ba<sup>+2</sup> y Na<sup>+</sup>, respectivamente. La sencillez de la metodología propuesta hace viable la posibilidad de una futura adaptación en equipos LIBS portátiles para complementar los análisis de campo o efectuar ensayos *in situ*.

<sup>\*</sup> Proyecto de Grado

<sup>\*\*</sup> Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Enrique Mejía-Ospino

**TITLE**: Analysis of alkali and alkaline earth elements in oilfield water by means of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)<sup>\*</sup>

AUTHOR: Fabian Alexander Tunarosa Rodríguez\*\*

**KEYWORDS**: LIBS, Oilfield Water, Analysis of Metals.

#### ABSTRACT

This work proposes a methodology for the determination of alkaline (Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>) and alkaline earth elements (Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> y Ba<sup>+2</sup>) in oilfield water by means of single-pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (SP-LIBS). LIBS technique has as main advantages: small sample volume, quick response time, and reduction of sample preparation. A liquid sample dispenser system was developed for aqueous solutions from components readily available in laboratory (peristaltic pump and micropipette tips). The configuration produces a drop of sample that holds for laser focusing ( $\lambda = 532$  [nm]). **Table 1** shows details of the calibration parameters, namely Coefficient of Determination (R<sup>2</sup>), Limit of Detection (LOD), and Limit of Quantification (LOQ).

Analytical	Element						
parameters	Na⁺		K⁺	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>	
R <sup>2</sup>	0.9744	0.9927	0.9966	0.9594	0.9768	0.9887	
LOD [mg·L <sup>-1</sup> ]	8 ± 1		27 ± 1	$5.0 \pm 0.5$	6.1 ± 0.6	8.7 ± 0.5	
LOQ [mg·L <sup>-1</sup> ]	27 ± 4		90 ± 3	17 ± 2	20 ± 2	29 ± 2	

Table 1. Analytical p	parameters of LIBS analy	ysis
-----------------------	--------------------------	------

Calibration was testing for verification analysis with reference solutions establishing variability and trueness through calculations of Relative Standard Deviation expressed in percent (%RSD) and bias (% $E_{mean}$ ). %RSD values were found between 1 and 15% for Mg<sup>+2</sup> y Ba<sup>+2</sup>, respectively. On the other hand, measurement bias were found between -3 and 18% for Ba<sup>+2</sup> y Na<sup>+</sup>, respectively. The simple laboratory set up proposed in this methodology is viable for be adapted in LIBS portable equipment for field analysis or *in situ* essays.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Undergraduate Thesis

<sup>\*\*</sup> Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Thesis Advisor: Enrique Mejía-Ospino

## INTRODUCCIÓN

El profundo desarrollo en la investigación de las ciencias de análisis químico ha impulsado el avance científico en diversas áreas del conocimiento, aplicadas desde el estudio geoquímico de rocas en Marte (Tréguier *et al.*, 2008), pasando por los sistemas de análisis de trazas para la detección de explosivos (Mullen *et al.*, 2006), hasta el análisis isotópico de dióxido de carbono en bebidas carbonatadas (Calderone *et al.*, 2007).

Evidentemente, estas ciencias analíticas están constituidas en su gran mayoría por técnicas instrumentales espectroscópicas, que permiten realizar estudios con muy buenos parámetros de calidad, representados mediante la reproducibilidad, exactitud, sensibilidad, robustez, entre otros (Eaton *et al.,* 2005; Krull, & Thompson, 2006).

Uno de los rasgos deseables de una técnica instrumental es minimizar los procedimientos relacionados con la preparación de la muestra objeto de estudio, expresado en el tiempo de respuesta de los resultados y la cantidad de residuos generados. Del mismo modo, la reducción de tamaño de la configuración del equipo facilita las posibilidades de ser empleado como equipo portátil para análisis *in situ* (Miziolek *et al.*, 2006).

Es así como la técnica de análisis *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS)<sup>\*</sup> sobresale por poseer las ventajas anteriormente mencionadas (Cremers & Radziemski, 2006). De hecho, la versatilidad de esta técnica de análisis elemental la hace consolidar como aquella que puede proveer múltiples señales espectrales de todos los elementos en cualquier matriz y estado de agregación, y en todos los ambientes (Miziolek *et al.,* 2006).

<sup>\*</sup> Frecuentemente traducida al español como espectroscopía de plasma inducido por láser.

La técnica LIBS es notoriamente empleada en el análisis elemental de materiales sólidos, donde se distingue por la capacidad de realizar estudios con la mínima intervención o modificación de las propiedades constitutivas del material (*quasi-nondestructive testing*), la fácil movilidad del sistema, la posibilidad de ser utilizada sin contacto directo con la muestra (inclusive a distancia remota: *stand-off mode*) y de ser operada simultáneamente con los procesos industriales de producción (Wiggenhauser *et al.*, 1998; Wainner *et al.*, 2001; Miziolek *et al.*, 2006). Es así como las más notables aplicaciones de LIBS se concentran en el estudio de piezas arqueológicas (Giakoumaki *et al.*, 2007) y muestras geológicas (Harmon *et al.*, 2009), en la investigación forense (Noll & Begemann, 2006; Burakov *et al.*, 2006; Arantes *et al.*, 2010; Sarkar *et al.*, 2010), en el control de calidad vinculado a la fabricación de instrumentos, máquinas y materiales de construcción (Noll *et al.*, 2001; Tong *et al.*, 2004), entre otros (Cremers & Chinni, 2009).

Sin embargo, se han observado múltiples dificultades en el análisis de muestras líquidas al utilizar LIBS debido a que existen diversos fenómenos asociados al impacto del pulso del láser sobre la superficie o en el seno del líquido: el rápido calentamiento, la expansión explosiva, burbujas y ondas de choque. Estas condiciones causan que el plasma formado tenga un tiempo de vida muy corto (en comparación con los formados en muestras sólidas) y se recolecten señales de baja calidad (descrito como espectros de poca o variable intensidad) como consecuencia de la interferencia del *continuum* espectral y la producción de aerosoles que alteran el recorrido de enfoque y recolección de la radiación en el arreglo óptico (Singh & Thakur, 2007; Cortez & Pasquini, 2013; Fortes *et al.*, 2013).

La literatura muestra que las investigaciones enfocadas en las aplicaciones de LIBS en el análisis de muestras líquidas han buscado arduamente la elaboración de sistemas que logren alcanzar el mayor desempeño técnico y

23

superen las limitaciones causadas por la interacción del láser y la matriz fluida (Singh & Thakur, 2007; Cortez & Pasquini, 2013). Del mismo modo, este trabajo plantea una metodología de cuantificación de metales alcalinos y alcalinotérreos disueltos en muestras acuosas (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> y Ba<sup>+2</sup>), donde se propone la configuración del sistema LIBS en la que se reducen las fuentes de variación que afectan la calidad de los resultados analíticos, comparado con los resultados de trabajos de grado anteriores (Villabona, 2006; Torres, 2010) llevados a cabo en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

Las muestras seleccionadas para el estudio correspondieron a muestras de agua de formación (también llamada como agua de producción o salmuera petrolera), que es el fluido asociado a los hidrocarburos en yacimiento. Se escogió este tipo de muestras debido a su volumen de producción y a la naturaleza de los fluidos hidrocarburos que actualmente están siendo extraídos (*i.e.* crudos pesados y gas de esquisto). Asimismo, el análisis químico que se efectúa en la caracterización del agua de formación es una pieza fundamental en la descripción del sistema geológico del vacimiento petrolífero y en la planeación de las operaciones de perforación, extracción, producción, manipulación y disposición de las materias de la actividad petrolera (Ball, 2012). Por otro lado, la ventaja ofrecida por LIBS como técnica portátil responde a las necesidades de emplear un equipo que permita obtener resultados fiables en tiempo real, acorde con la celeridad de las operaciones industriales (Miziolek et al., 2006; Fortes et al., 2013). La relativa sencillez del sistema LIBS propuesto en este estudio expone la posibilidad de adaptarlo como herramienta de trabajo en campo para análisis elemental in situ de agua de formación.

Las muestras analizadas provienen de diversos campos petrolíferos, recolectadas de acuerdo con la práctica recomendada API RP 45 (1998).

24

Resultados parciales de este trabajo fueron presentados en la modalidad de póster en el Segundo Encuentro Internacional de Investigadores en Materiales y Tecnología del Plasma (2nd IMRMPT) llevado a cabo en Bucaramanga (27 de febrero a 2 de marzo 2013). Igualmente, el contenido de este trabajo fue aceptado para ser presentado en la modalidad de póster en el evento EMSLIBS 2013 que se efectuará del 16 al 20 de septiembre en Bari, Italia.

## 1. MARCO TEÓRICO

# 1.1. Espectroscopía de plasma inducido por láser (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*: LIBS).

El descubrimiento del láser en la década del 60 del siglo pasado, abrió el camino a una inesperada etapa del avance científico y tecnológico. El láser, cuyo nombre corresponde al acrónimo en inglés de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (amplificación de luz mediante emisión inducida de radiación), posee una seria de propiedades que permitieron inventar técnicas y procesos que cambiaron radicalmente la concepción de la radiación electromagnética como herramienta de trabajo. Su aplicación es tan variada como el número de ramas del conocimiento tecnológico humano (Telle *et al.,* 2007).

En el campo del análisis químico, se observó que la alta energía enfocada, la coherencia, la monocromaticidad y la direccionalidad de la radiación láser permitían emplearlo como una nueva y mejorada fuente de excitación en los sistemas espectroscópicos de emisión atómica. El láser causaba fenómenos que las fuentes de radiación convencionales de alta energía no eran capaces de producir (Cremers & Radziemski, 2006; Singh & Thakur, 2007).

La técnica LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) también conocida como LIPS (*Laser-Induced Plasma Spectroscopy*) o LSS (*Laser Spark Spectroscopy*), emergió casi de manera inmediata al desarrollo del láser. Con los primeros experimentos efectuados, se observó que el pulso láser producía un plasma cuya radiación podía ser analizada para análisis espectroquímicos. Sin embargo, tuvo que esperarse un par de décadas desde su descubrimiento para que el avance técnico de los dispositivos electrónicos facilitara el florecimiento a plenitud de LIBS, donde sobresale su capacidad de adquisición de múltiples

26

señales elementales en cualquier matriz y su versatilidad para ser utilizado como equipo portátil (Cremers & Radziemski, 2006). Así, en virtud de las características de LIBS, la comunidad científica ha innovado numerosas técnicas de análisis aplicadas a las áreas de investigación ambiental, microelectrónica, seguridad, materiales avanzados, *etc.* (Miziolek *et al.,* 2006). El número de publicaciones basadas en el estudio de LIBS se ha incrementado casi de manera exponencial en los últimos años (Noll, 2012).

#### 1.1.1. El proceso LIBS

En los sistemas de análisis basados en LIBS, un pulso láser es enfocado sobre el material o sustancia que va a ser analizada. Esta interacción entre la radiación de alta energía y la materia, incrementa instantáneamente la temperatura de la zona de impacto, originando fenómenos característicos de un plasma. El proceso de disipación energética mediante vaporización es lento en comparación con la dinámica de la energía transferida. Por lo tanto, antes de que el material de la zona de 'ablación' se vaporice, la temperatura y presión alcanzadas en las zonas adyacentes causan que se genere una explosión. La materia expulsada se transporta a velocidad supersónica y forma una onda de choque dirigida al ambiente circundante. Este proceso por sí mismo constituye la fase de excitación del analito, pues las transiciones electrónicas de emisión (de los iones y átomos libres generados en el plasma inducido por el láser) son recolectadas como radiación electromagnética. Esta radiación es analizada con un espectrómetro para establecer la longitud de onda correspondiente de la transición energética y, con un posterior procesamiento de señal, se obtiene el espectro de emisión elemental (Castle, 1998; Godwal, 2010; Noll, 2012).

## 1.1.1.1. El láser en LIBS

#### 1.1.1.1.1. Partes principales del láser

El acrónimo *LASER* define el fenómeno en el que se incrementa o amplifica la radiación derivada de otras fuentes. El proceso para dar lugar a este efecto, involucra: 1) la emisión estimulada (deducida con anticipación a la demostración experimental a partir de consideraciones de equilibrio termodinámico) y 2) el retorno óptico, que es establecido mediante espejos reflectores. De este modo, en su forma simple, un láser consiste de un medio activo (también denominado medio amplificador o de ganancia, donde ocurre la emisión estimulada) y un arreglo de espejos que conforman el resonador óptico para conservar el desarrollo del rayo láser incipiente (Silfvast, 2003). La **Figura 1.1** representa los componentes básicos del láser.





#### 1.1.1.1.2 Emisión estimulada

La emisión estimulada representa el decaimiento energético de un átomo excitado al interactuar con un fotón de frecuencia  $\nu$  correspondiente a la transición energética de dos niveles de energía considerados. La **Ecuación 1.1** enuncia este proceso en función de la frecuencia del fotón ( $\nu$ ) y la constante de Planck (*h*).

#### Ecuación 1.1.

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1 = h\nu$$

La energía emitida se manifiesta mediante un par fotones idénticos al fotón incidente en fase, frecuencia y dirección. En contraste, la emisión espontánea produce fotones que no poseen ningún tipo de correspondencia de fase o dirección con algún otro fotón.

Cuando un material se encuentra en equilibrio térmico, existe una distribución energética de los átomos que puede ser representada con la distribución de Boltzmann. Utilizando esta descripción, la gran mayoría de los átomos residen en el nivel fundamental ( $E_1$ ).

Si se suministra suficiente radiación de frecuencia  $\nu$ , se puede establecer la condición en la que el nivel energético superior (E<sub>2</sub>) posee la misma población de átomos del nivel fundamental (N<sub>2</sub> = N<sub>1</sub>). En esta condición la proporción de absorción *vs.* emisión estimulada es la misma, entonces el coeficiente de absorción respectivo a esta frecuencia  $\nu$  es cero. Por otro lado, al añadir un tercer nivel energético (E<sub>3</sub>) y cumpliendo determinadas condiciones, se puede conducir a una inversión de la población donde N<sub>2</sub> > N<sub>1</sub>.

En la **Figura 1.2** se muestra un modelo de energía de cuatro niveles, en la que un fotón de frecuencia  $\nu_1$  excita (o 'bombea') un átomo desde el nivel E<sub>1</sub> al nivel E<sub>4</sub>. Si la probabilidad de la transición E<sub>4</sub> a E<sub>3</sub> es mayor que la de la transición E<sub>4</sub> a E<sub>1</sub>, y si la residencia en el nivel E<sub>4</sub> es de corta duración, el átomo se relajará casi de inmediato al nivel E<sub>3</sub>. Si el nivel E<sub>3</sub> es metaestable, la población de átomos en ese nivel aumentará rápidamente como el efecto cascada promovido desde el nivel energético superior. El átomo que reside en E<sub>3</sub> descenderá a E<sub>2</sub>, emitiendo un fotón de frecuencia  $\nu_2$ . Finalmente, si E<sub>2</sub> es inestable, los átomos se trasladarán al nivel de baja energía. E<sub>1</sub>. De este modo, el nivel E<sub>3</sub> se mantendrá más poblado que E<sub>2</sub>, estableciendo la inversión de la población entre E<sub>3</sub> y E<sub>2</sub>; el coeficiente de absorción de la frecuencia  $\nu_2$  es ahora negativo. La radiación es amplificada cuando pasa a través del medio activo: mayor inversión de la población, mayor ganancia (Spectra-Physics, 2001).





El láser, como fuente de radiación, puede emitirse de manera continua o pulsada, ser sintonizado en un extenso rango de longitudes de onda (desde el

infrarrojo al ultravioleta) y ser modulado con energía de pulso desde millones a billones de Watts (este último es utilizado para vaporizar superficies refractarias en fracciones de segundo). Sin embargo, la capacidad de ceder eficazmente la energía en un punto específico de la muestra (característica denominada irradiancia) es lo que hace al láser verdaderamente importante en la configuración del sistema LIBS (Singh & Thakur, 2007).

Varios tipos de láser son utilizados en LIBS y en las aplicaciones de ablación láser. Los más empleados son los de medio activo de estado sólido y modo de bombeo óptico (*v.g.* Láser Nd:YAG\*), operados en modo conmutación de Q (*Q-switch*) para generar pulsos de alta energía con duración del orden de nanosegundos. En la **Tabla 1.1** se listan los láseres más usados en LIBS.

Las principales características del láser de estado sólido (en comparación con los del tipo gas, líquido o semiconductores) son su mayor potencia, generación de pulsos cortos, conversión eficiente de frecuencias y la capacidad de transmitir la radiación mediante fibra óptica (Aboites, 2003; Noll, 2012).

El láser Nd:YAG es un sistema de cuatro niveles (representado en la **Figura 1.2**) que ofrece alta amplificación de la radiación y propiedades mecánicas y térmicas ventajosas. Las características de este material han sido considerablemente estudiadas y es el más comprendido de todos los medios activos de estado sólido (Spectra-Physics, 2001; Noll, 2012). En la **Figura 1.3** se detalla el diagrama energético del sistema Nd:YAG.

<sup>\*</sup> El medio activo es una matriz cristalina (granate) de itrio-aluminio  $[Y_3AI_2(AIO_4)_3]$  dopado con iones de neodimio  $(Nd^{+3})$  (Klein & Hurbult, 1997; Noll, 2012).

Тіро	Longitud de Onda [nm]	Ancho de Pulso [ns]	Frecuencia de Pulso [Hz]	Comentarios
Nd:YAG (s)	Fundamental 1064	6-15	- ss a 20	<ol> <li>La longitud de onda fundamental puede cambiarse fácilmente para generar armónicos</li> <li>Disponible en tamaño compacto para instrumentación reducida</li> </ol>
	Armónicos 532, 355, 266	4-8		<ol> <li>Buena calidad del haz</li> <li>Posibilidad de configuración de doble pulso en una sola unidad</li> <li>Disponible en bombeo de lámpara flash o de diodo</li> </ol>
Excimer (g) o Exciplex	XeCl: 308 KrF: 248 ArF: 194	20	ss a 200	<ol> <li>Requiere cambios periódicos de gases</li> <li>Calidad del haz menor que la del láser Nd:YAG</li> <li>Solo provee ampliación en la región UV</li> </ol>
CO <sub>2</sub> (g)	10600	200	ss a 200	<ol> <li>Requiere cambios periódicos de gases o del flujo del gas</li> <li>No interactúa muy bien con muestras metálicas</li> <li>Calidad del haz menor que la del láser Nd:YAG</li> </ol>
Microchip	1064	<1	1-10K	<ol> <li>Buena calidad del haz</li> <li>Alta estabilidad del pulso entre serie de disparos</li> <li>Altas frecuencias de repetición ~10 [KHz]</li> </ol>

Tabla 1.1. Tipos de láser más utilizados en LIBS (Cremers & Radziemski, 2006); s: láser de estadosólido, g: láser gaseoso, ss: un solo disparo (single shot)

Figura 1.3. Niveles energéticos de la fuente láser Nd:YAG (Spectra-Physics, 2001)



## 1.1.1.1.3. Generación del segundo armónico

Los trabajos iniciales referentes al desarrollo del láser, entablaron el estudio de nuevos fenómenos electromagnéticos, entre ellos la óptica no-lineal. Una de estas primeras observaciones correspondió a la generación del segundo armónico mediante un láser.

Cuando un campo eléctrico es aplicado sobre un material dieléctrico isotrópico, se induce un efecto conocido como polarización eléctrica, definido en la **Ecuación 1.2**:

#### Ecuación 1.2.

$$\mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E}$$

**P** es la polarización eléctrica,  $\chi$  la susceptibilidad eléctrica del medio,  $\varepsilon_0$  la constante eléctrica y **E** el campo eléctrico.

Sin embargo, la respuesta óptica que exhiben ciertos materiales que son sometidos a radiación de alta intensidad corresponde a un proceso no-lineal en función de la magnitud del campo eléctrico aplicado. La **Ecuación 1.3** describe esta situación.

Ecuación 1.3.

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\chi_1 \mathbf{E} + \chi_2 \mathbf{E}^2 + \chi_3 \mathbf{E}^3 + \cdots)$$

Donde  $\chi_1$  es la susceptibilidad lineal,  $\chi_2$  es la susceptibilidad no-lineal de segundo orden,  $\chi_3$  es la susceptibilidad no-lineal de tercer orden, *etc.* Si la magnitud del campo eléctrico incidente es el adecuado y algún término  $\chi_1$  a partir de i = 2 es distinto de cero, entonces se manifiesta la respuesta óptica no-lineal del material (ejemplo de este caso es el efecto Kerr). La susceptibilidad de segundo orden ( $\chi_2$ ) es responsable del proceso de generación del segundo armónico (SHG), en donde la intensidad de la radiación producida aumenta cuadráticamente en relación con la intensidad del haz incidente (Perez, 2003). La **Figura 1.4** representa la producción de este segundo haz.

SHG es un proceso de radiación coherente a partir de las especies que constituyen el material, estas actúan como dipolos que oscilan con el campo eléctrico aplicado de frecuencia  $\nu$  e irradian otro con frecuencia 2 $\nu$ .

En el caso del láser de Nd:YAG, la radiación fundamental de 1064 [nm] interactúa con un cristal no-lineal de dideuterio fosfato de potasio (KD\*P) para producir el segundo armónico de 532 [nm] (Spectra-Physics, 2001).

**Figura 1.4.** Generación del segundo armónico de frecuencia  $2\nu$ , a partir de la frecuencia  $\nu$  de la radiación electromagnética fundamental (Schriever & Wehrspohn, 2012)



#### 1.1.1.2. Ablación laser y la formación del plasma

Como se mencionó anteriormente, LIBS se basa en el estudio de la interacción de la materia y el impacto de un pulso láser de alta energía para producir señales de emisión de valor analítico. Se utiliza la ablación láser (*Laser Ablation*, LA) como fuente de energía y 'atomización' de la muestra mediante fusión o fundición, sublimación, ionización, erosión y/o explosión. Este proceso se rige por diversos mecanismos no-lineales. Cuando el rayo láser se enfoca en la muestra, el material que abandona la superficie lo hace en forma de electrones, iones, átomos, moléculas, agregados (*clusters*) y partículas. LA puede dividirse en tres etapas: ruptura de enlaces e ignición del plasma, expansión del plasma y enfriamiento, y expulsión de partículas y condensación. El proceso comienza con la absorción de la energía del láser (10<sup>-15</sup> [s]) y termina con la condensación de partículas (10<sup>-3</sup> [s]). La **Figura 1.5** muestra en resumen las etapas del proceso de LA (Singh & Thakur, 2007).

Un plasma es un conjunto de átomos, iones y electrones libres (con carga total neutra), en el que las especies cargadas actúan colectivamente. Los plasmas se caracterizan por una variedad de parámetros, siendo el más característico el grado de ionización. Un plasma débilmente ionizado es aquel en el que la proporción de electrones con respecto a las otras especies es menor que el 10%. No obstante, pueden existir plasmas en donde los átomos han sido fuertemente ionizados incrementando la relación entre electrones y átomos/iones. Los plasmas de LIBS comúnmente se ubican en la clasificación de plasmas débilmente ionizados (Cremers & Radziemski, 2006).

La concepción de la interacción materia-láser basado en la cronología de las fuentes energéticas de la espectroscopía de emisión óptica (OES), establece que si el campo eléctrico del láser enfocado provee la energía suficiente para la

36

ruptura dieléctrica del material (*breakdown*), se crean las condiciones necesarias para la formación de una chispa (Castle, 1998; Cremers & Radziemski, 2006).





Para confirmar la existencia de un plasma a partir de LA en el experimento LIBS, deben verificarse parámetros característicos como el número de Debye (Pasquini *et al.*, 2007).

El proceso fisicoquímico implicado en la formación del plasma no es simple. El nacimiento, desarrollo y decaimiento del plasma ocurren a través de diversos eventos, algunos aún sin ser comprendidos plenamente. En la **Figura 1.6** se representa el ciclo de vida de un plasma inducido por láser en la superficie de una muestra.

A pesar de su complejidad, se sabe que la formación del plasma es iniciada por la generación de electrones libres y aumento de la densidad electrónica. En condiciones convencionales, el plasma inducido por laser puede ser iniciado por dos métodos: ionización multifotónica (MPI) e ionización por impacto electrónico (EII). Ambas preceden al efecto 'cascada' de electrones. EII se denomina a veces como proceso de cascada de ionización o avalancha de ionización debido al calentamiento electrónico causado por el efecto *Bremsstrahlung* inverso (IB). MPI involucra la absorción simultánea de un número *n* de fotones, requeridos para alcanzar el potencial de ionización  $I_P(A)$  de un átomo o molécula *A*. La **Ecuación 1.4** expresa las condiciones.

Ecuación 1.4.

$$nh\nu + A \rightarrow A^+ + e + I_P(A); nh\nu \ge I_P(A)$$

El número *n* de fotones son los necesarios para arrancar el electrón (e) de la molécula *A*.

Por otra parte, la EII consiste en la absorción de fotones por parte de electrones libres o cuasi-libres. Este proceso produce electrones (e<sup>\*</sup>) con la suficiente energía cinética para ionizar átomos o moléculas. La **Ecuación 1.5** describe el balance.

Ecuación 1.5.

$$e + nh\nu + A \rightarrow e^* + A \rightarrow 2e + A^+$$


Figura 1.6. Ciclo de vida del plasma inducido por láser (Miziolek et al., 2006)

Dos condiciones deben coexistir para que se inicie la EII: 1) un electrón inicial debe residir en la región en la que se enfoque el haz y 2) el electrón inicial debe alcanzar la cantidad de energía que exceda la energía de ionización del material enfocado. Los electrones en la región enfocada por el láser ganan considerable energía por medio de las colisiones del efecto IB con especies neutras; posteriormente, esta energía se cede a través de colisiones elásticas e inelásticas con especies neutras u otros iones, produciendo electrones libres que promueven la repetición del proceso. Así, se requiere la presencia de iones y especies neutras para conservar el *momentum* y la energía durante la excitación

óptica. La sucesión de eventos mediante la absorción de IB, seguida por la EII, conduce a un rápido crecimiento de la población de electrones libres. De igual modo, la intensidad del láser ofrece la energía suficiente para ignorar las pérdidas de electrones vía difusión y/o recombinación (Thys & Desmet, 2011).

# 1.2. Configuración del sistema LIBS

LIBS es un método de espectroscopía de emisión atómica (AES) [o según otras clasificaciones, es un método de espectroscopía de emisión óptica (OES)], que utiliza la instrumentación habitual de las otras técnicas de AES tradicionales. El rasgo característico de LIBS se origina del uso de un pulso láser para ablación de la muestra bajo estudio y excitación de los constituyentes atómicos para la emisión de radiación.

En la **Figura 1.7** se muestra un sistema LIBS común, en el que se refieren los principales componentes:

- 1. Láser que genera los pulsos como fuente de excitación óptica
- Sistema óptico (espejos, prismas y/o lentes) que dirige y enfoca el pulso láser en la muestra
- 3. Contenedor de la muestra
- Sistema óptico (espejos, prismas, lentes y/o fibra óptica) que recolecta la radiación emitida por la chispa y la transporta al sistema de separación y detección
- 5. Sistema de separación y detección basado en un método de filtro o dispersión espectral y un detector que registra la radiación
- Sistema computacional para control de apertura del detector, disparo del láser y almacenamiento del espectro

Los componentes básicos de cualquier sistema LIBS son similares pero, según la aplicación, la configuración puede adecuarse al estudio. La versatilidad de LIBS permite ajustar variables como el tamaño del sistema, movilidad, potencia, accesorios de operación y diversas alternativas que permiten optimizar la metodología (Cremers & Radziemski, 2006).

Un procedimiento de medición comprende los siguientes pasos:

- Definición de un método de análisis en el que se han definido los parámetros de operación (energía del pulso, resolución espectral, tiempo de exposición del detector, *etc*.)
- ii. Posicionamiento de la muestra (soporte, celda, dispensador, etc.)
- iii. Inicio del método de análisis
- iv. Evaluación de la señal espectral
- v. Registro y representación de los resultados (espectro)

Los parámetros de mayor consideración en el método de análisis corresponden a la energía del pulso, el número de pulsos y al emplear un detector basado en tiempos de exposición como las cámaras del tipo CCD (*Charge-Coupled Device*), el tiempo de retraso (*gate pulse delay, t<sub>d</sub>*) y el tiempo de registro o apertura (*gate pulse width, t<sub>b</sub>*). En la **Figura 1.8** se expresa la relación entre estos parámetros y el tiempo de vida de las especies que se forman en el plasma analizado.

Efectuar un análisis por LIBS puede tardar desde algunos segundos (*v.g.* control de calidad industrial de aleaciones) hasta unos cuantos minutos (Noll, 2012).



Figura 1.7. Montaje básico de un sistema LIBS (Russo et al., 2002; Michel & Chave, 2007)





# 1.3. Análisis cuantitativo de LIBS

El análisis cuantitativo se basa en la resolución de la correspondencia existente entre la señal o respuesta del sistema y una concentración determinada. En la gran mayoría de los casos, este procedimiento se cimenta en la construcción de una curva de calibración en la que se emplean materiales de referencia o estándares para establecer la función o el modelo de respuesta. La calibración depende considerablemente de las condiciones del análisis. Por tal motivo, las condiciones del análisis de las muestras deben corresponder a las de la calibración. En un análisis LIBS se pueden hallar diversas fuentes de error que afectan la confiabilidad de los resultados. Algunas de las variables pueden ser controladas (como es el caso de la estabilidad de la energía del pulso láser), mientras que otras conciernen a la propiedad intrínseca de la muestra y al proceso de medición, y no son susceptibles al control (*v.g.* superficie y geometría de la muestra, cambios en el ambiente del plasma inducido, interferencia de partículas expulsadas, *etc.*). La **Tabla 1.2** detalla los factores que afectan los resultados del análisis LIBS (Cremers & Radziemski, 2006).

La cuantificación basada en modo sin calibración (*calibration-free*) es otra alternativa del análisis LIBS. No obstante, el desempeño analítico de esta metodología es menor (en términos de exactitud y precisión) evidenciándose especialmente en la detección de elementos en trazas (Noll, 2012).

La cuantificación de LIBS empleando calibración es generalmente el método más práctico para establecer la composición química de una muestra, a pesar de que la interacción láser-materia es fuertemente dependiente de la matriz. Al efectuar un análisis, se procura mantener invariable este último factor; de otra manera, los cambios en la absorción de la superficie, reflexión o conductividad térmica de la muestra afectarán al modelo de interacción. Al alterar las

características del plasma, se reduce la calidad de los resultados con información irreproducible (Miziolek *et al.*, 2006).

# 1.3.1. Límite de detección (LOD) y Límite de cuantificación (LOQ)

Los límites de detección son determinados usualmente mediante la información obtenida de las curvas de calibración. De acuerdo con la definición de la IUPAC, el límite de detección (LOD) para un determinado elemento es la concentración correspondiente a la señal cuya intensidad es igual a tres veces la desviación estándar a partir de la señal de fondo o señal del blanco,  $s_B$ :

Ecuación 1.6.

$$LOD = 3\frac{s_B}{S}$$

*S* es la pendiente de la curva de calibración (o también denominada, sensibilidad). Aplicado a los análisis de LIBS, es importante expresar la base de la determinación y el ancho de banda de la medición (*v.g.* integración del pico). Asimismo, es importante que la información del número de mediciones y la frecuencia del pulso armonice con las condiciones de la prueba.

En LIBS es común encontrar diversos reportes del LOD para un mismo elemento. Las diferencias de la configuración del montaje, tipo de material o matriz y otros factores causan que el valor fluctúe entre diferentes trabajos. Algunos elementos exhiben valores altos de LOD debido a la interferencia de las señales analíticas, baja reproducibilidad o profusa heterogeneidad del material. Sin embargo, debido a la movilidad de la técnica que permite obtener resultados *in situ*, los valores de LOD son considerados satisfactorios aún cuando sean comparativamente mayores que los de las técnicas instrumentales habituales (Miziolek *et al.*, 2006).

Tabla 1.2. Factores que afectan el análisis cuantitativo en LIBS (Cremers & Radziemski, 2006)

Fuente	Factor	Comentarios
Láser	Energía del pulso del láser, potencia del pulso del láser, frecuencia de repetición	Generalmente estable dentro de un corto intervalo de operación a temperatura constante
Detector	Señal del detector	Mantener constante o calibrar nuevamente si hay cambios en la configuración del detector
Detector	Linealidad de la respuesta	Operar en la región de respuesta lineal o configurar parámetros para mantener la linealidad
Parámetros de muestreo	Distancia lente-muestra	Puede mantenerse a través de un sistema de enfoque automático; el uso de un haz colimado para formar el plasma minimiza los efectos de la distancia
	Cambios en la transmisión óptica hacia/desde la muestra	Absorción / dispersión del pulso del láser por presencia de gases y aerosoles en el recorrido del sistema óptico
	Cambio de ambiente sobre la muestra	La presión y la composición del gas afectan la ablación y las propiedades del plasma
Muostro	Uniformidad de superficie y de composición	Se requiere homogeneidad para obtener una muestra representativa
	Efecto físico y químico de la matriz	Bajo ciertas condiciones experimentales, el efecto puede ser reducido

Definida la magnitud que establece el umbral para distinguir entre una señal de emisión y el ruido instrumental, se continúa con la magnitud que establece el umbral de cuantificación. La **Ecuación 1.7** muestra la definición para este otro parámetro: el límite de cuantificación (LOQ). Posee los mismos términos de la **Ecuación 1.6**, pero multiplicados por un factor de 10.

Ecuación 1.7.

$$LOQ = 10 \frac{s_B}{S}$$

### 1.4. Agua de formación

Desde los inicios de la actividad de exploración y producción de hidrocarburos, se observó que en el sitio de acumulación de petróleo podía hallarse, además, agua. Este fluido despertó interés debido a las inquietudes que surgían en cuanto a su generación, almacenamiento y, más recientemente, manipulación y tratamiento al estar directamente involucradas con la optimización de los recursos energéticos (Collins, 1975; Ball, 2012).

La industria al adquirir mayor conocimiento de los sistemas geológicos en los que se podía hallar petróleo, define entonces al agua de formación como el agua encontrada naturalmente en el yacimiento donde se almacenan fluidos hidrocarburos o el agua que se encuentra atrapada en los poros de la roca reservorio (Schlumberger, 2011).

Al ser extraído el petróleo, el agua asociada llega a la superficie con el hidrocarburo y es separada por gravedad en las facilidades de operación del pozo. El agua separada en superficie (a veces mezclada con otros fluidos acuosos) se denomina agua de producción. En algunas ocasiones, el petróleo y el agua asociada no logran separarse por los métodos convencionales debido a la formación de emulsiones estables aún en condiciones atmosféricas (caso particularmente observado en los denominados crudos pesados).

De acuerdo con su procedencia se han diferenciado varios tipos de aguas de formación (Collins, 1975; Ostroff, 1979; Donaldson, 1985), siendo los principales:

• Agua connatural (connate water). Agua confinada en los poros o espacios de los granos de la roca (*i.e.* agua intersticial), remanente de lagos u océanos antiguos que se conservó a medida que transcurría el proceso de sedimentación. También se le considera como agua fósil o singenética, debido a que conserva las características originales del sistema formación. Desde su acumulación, este fluido ha tenido poco o ningún contacto con la atmósfera y lo distingue su alta salinidad y densidad en relación con el agua natural común.

• Agua diagenética. Agua intersticial que ha sufrido cambios químicos y físicos, antes, durante y después de la consolidación del sedimento. Las transformaciones se derivan de la actividad bacteriana, intercambio iónico, sustitución química e infiltración de otros fluidos.

• Agua meteórica. El agua involucrada en la dinámica atmosférica puede ingresar al yacimiento mediante diversos mecanismos e integrarse al sistema petrolífero. Este tipo de agua es cronológicamente diferente al yacimiento en el que se encuentra.

• Agua magmática. Cuando el agua de formación proviene del magma elemental en la profundidad de la corteza terrestre y nunca ha tenido contacto con la atmósfera se denomina agua magmática. También se le conoce como agua juvenil (*juvenile water*).

El agua de formación contiene invaluable información sobre el origen y evolución del sistema petrolífero. Tal información es obtenida mediante los análisis

químicos que establecen la concentración de las sustancias disueltas y la magnitud de las propiedades fisicoquímicas (pH, densidad, conductividad, turbidez, *etc.*). La práctica recomendad API RP 45 (1998), expone detalladamente los análisis requeridos para la caracterización del agua de formación.

La composición del agua de formación puede variar de múltiples maneras, principalmente por los siguientes factores: ambiente sedimentario, interacción entre el agua y la roca durante la compactación, interacción del agua y la roca durante la migración (si ocurre), combinación del agua con otros sistemas acuosos (incluyendo infiltración de aguas meteóricas) y actividad biológica que eventualmente puede presentarse (Ostroff, 1979; Donaldson, 1985).

La actividad de exploración y producción de la industria petrolera requiere, además del manejo adecuado de hidrocarburos, el manejo competente del agua de formación. Existen diversos ámbitos involucrados, entre los que se pueden citar (Collins, 1975; Ostroff, 1979; Donaldson, 1985):

 Responsabilidad ambiental debido tipo de elementos e hidrocarburos que contiene el agua producida, que podrían afectar los ecosistemas naturales en los que se encuentran los yacimientos petrolíferos.

• Estudio geoquímico del sistema petrolífero.

• Operaciones y controles basados en la minimización de daños a la formación durante la exploración (*v.g.* perforación) y la producción (*v.g.* estimulación de pozos).

• Consideraciones operacionales en el caso de inyección de agua para técnicas de recobro.

• Control de calidad para el aprovechamiento del agua en operaciones de procesamiento, calderas y sistemas de enfriamiento, riego, *etc*.

La producción de hidrocarburos debe relacionarse estrechamente con el manejo del agua, pues su volumen se incrementa a medida que transcurre el tiempo productivo del pozo petrolífero, llegando a alcanzar proporciones de producción de 95% agua y 5% petróleo (Collins, 1975).

Por otro lado, la búsqueda vertiginosa del aprovechamiento de nuevas fuentes de hidrocarburos ha abierto la posibilidad de la explotación de recursos no convencionales como el gas de esquisto (*shale gas*) en donde el agua es fundamental para las operaciones de perforación y fractura. Considerando que los volúmenes de retorno del fluido acuoso (fluido de fractura y agua de formación) oscilan entre 30 y 70% del volumen original y que para la producción de un pozo común de gas de esquisto se requieren entre 3 a 4 millones de galones de agua por cada actividad de perforación y fractura, los análisis químicos son sumamente importantes para una correcta gestión en la manipulación y disposición de las materias de esta actividad energética (Arthur *et al.*, 2009).

# 2. ESTADO DEL ARTE

El notable desarrollo de la técnica LIBS ocurre desde hace un par de décadas gracias a los avances tecnológicos del láser, la miniaturización de los dispositivos electrónicos y la creación de nuevas herramientas para la adquisición y el procesamiento de la información. La **Figura 2.1** muestra gráficamente el marcado aumento del número de publicaciones de LIBS en un intervalo de tiempo relativamente corto. La utilidad de LIBS para las ciencias aplicadas se ha difundido en una vasta diversidad de estudios, tan variados y disímiles como la identificación de caries dentaria al análisis químico del medio acuoso a la presión de la profundidad oceánica (Samek *et al.*, 2001; Michel, 2007).

**Figura 2.1.** Número de publicaciones de LIBS, revisión de todos los años hasta 2010. Método de búsqueda: *all databases, all years, topic: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (ISI Web of Knowledge,* 2011)



Debido a que inicialmente no había un consenso general con el nombre de la técnica (*v.g.* espectroscopía de chispa láser, excitación óptica, *etc.*), el progreso bajo la denominación LIBS se traza desde los inicios de la década del 80, como muestra el reporte de indización del *ISI Web of Knowledge* (2011) de la **Figura 2.1**. No obstante, la concepción experimental de LIBS se originó casi de inmediato al descubrimiento del láser (Miziolek *et al.,* 2006).

Por otra parte, según el entorno o el estado de agregación de la muestras, la técnica LIBS permite efectuar análisis elementales en una extensa variedad de matrices y ambientes sin necesidad de contar con etapas de preparación y/o muestreo. Las superficies de materiales sólidos a presión atmosférica fueron las primeras muestras objeto de estudio y actualmente son las principalmente analizadas debido a la sencillez de montaje y operación, la estabilidad del plasma y la calidad de las señales recolectadas (Alsulmi *et al.*, 2008).

### 2.1. LIBS en muestras líquidas

La aplicación de LIBS en matrices líquidas se inició a partir del análisis elemental de metales fundidos (Runge *et al.* 1966) y, posteriormente, continuó con los estudios de ablación láser y ruptura inducida en agua (Buzukov *et al.*, 1969), glicerina y benceno (Teslenko, 1977). Las investigaciones de LIBS continuaron hasta nuestros días debido a la versatilidad de la técnica para efectuar análisis sin manipulación de la muestra (*Contactless*) y/o desde la distancia (modo *Stand-off*). Así, se pudieron desarrollar avances con los estudios de muestras líquidas radiactivas, tóxicas o de difícil acceso (Samek *et al.* 2000; Yun *et al.*, 2002; Rai *et al.*, 2008).

La **Figura 2.2** muestra las diferentes facetas en las que se expresan las sobresalientes ventajas de LIBS al analizar matrices líquidas.



Figura 2.2. Tipos de muestras de matriz líquida analizadas por LIBS

### 2.1.1. Análisis de muestras acuosas

Sin duda, el tipo de muestras en estado de agregación líquido en el que se ha especializado el análisis LIBS ha sido en el de las muestras acuosas. La actividad de investigación en este ámbito ha estado en continuo crecimiento y se demuestra por la tendencia observada del número de publicaciones reportadas en la **Figura 2.3**.

**Figura 2.3.** Número de publicaciones de LIBS en el análisis de muestras acuosas, revisión de todos los años hasta 2010 (*ISI Web of Knowledge*, 2011). Método de búsqueda: *all databases, all years, topic: Laser Induced Breakdown Spectrosocopy* AND *topic: Water analysis* 



Sin embargo, el análisis de muestras acuosas presenta algunas dificultades experimentales. Si se efectúa en el seno del líquido (*bulk*) la vida del plasma es muy corta e inevitablemente se reduce la intensidad de las señales. El tiempo de recolección de la información espectroscópica útil del plasma no es mayor que 1.5 [µs]. Para superar estos inconvenientes, se diseño la configuración de enfoque y

excitación en la superficie del líquido, en donde se prolonga la vida del plasma y se mejora la calidad de la intensidad de las señales. No obstante, este sistema también trae consigo dificultades debido a la formación de ondas de choque que causan la expulsión de partículas líquidas al ambiente (formación de aerosoles) que interfieren con la trayectoria del arreglo óptico (tanto en el enfoque como en la recolección). La instrumentación óptica puede verse afectada, algunas veces siendo necesaria la limpieza continua de los componentes. La cavitación es otro factor considerado, pues altera las características del plasma formado entre réplicas debido a cambios en el ángulo de incidencia entre el haz láser y la superficie del líquido (Singh & Thakur, 2007).

La configuración de dispensación de muestra por gotas, micro gotas y chorros (*jet*) minimiza las fuentes de variación anteriormente mencionadas y permite obtener resultados reproducibles y modelos de cuantificación más sensibles. Sin embargo se debe manipular la muestra (perdiendo la ventaja de no-contacto) y se requieren configuraciones de dispensación más elaboradas (*v.g.* dispositivos de control de flujo, equipos para formación de gotas, *etc.*) (Cortez & Pasquini, 2013).

La formación de aerosoles o nebulización (microgotas polidispersas) es otra de las alternativas para el manejo de las muestras liquidas. Sin embargo, se ha establecido que los resultados son poco reproducibles debido a la distribución aleatoria del material disperso. Las pequeñas gotas pueden actuar como 'lentes' que enfocan de manera variable la radiación incidente (la chispa observada se desarrolla en distintos puntos de la región de dispersión) (Alsulmi, 2008).

Recientemente se han implementado métodos de preparación y manipulación de las muestras acuosas con el objetivo de aumentar la sensibilidad de la metodología de cuantificación LIBS y mejorar las características analíticas del plasma. El tratamiento dado a la muestra consiste en soportarla sobre

sustratos sólidos, cambiar su fase mediante congelación y preconcentrarla por inmovilización de iones o electrodeposición (**Figura 2.2**). Sin embargo, como en el caso de la configuración de goteo y chorro, al mejorar estos parámetros analíticos se pierden los rasgos particulares de LIBS del análisis sin contacto y sin preparación de muestra.

Los anteriores modos de dispensación de las muestras se utilizan tanto en el tipo de excitación de monopulso (*single-pulse, SP*) y de doble pulso (*dual-pulse, DP*). Por lo tanto, para establecer comparaciones formales de la efectividad y la ventaja que ofrece a la metodología de cuantificación el modo de dispensación de la muestra, debe mantenerse invariables los demás parámetros y condiciones de operación del sistema LIBS<sup>\*</sup>.

# 2.1.1.1. Análisis de elementos alcalinos y alcalinotérreos

Se han analizado una gran variedad de iones metálicos en soluciones acuosas, prestando especial enfoque a los metales pesados y a los elementos radiactivos debido a las ventajas reiteradamente indicadas. Los estudios efectuados en el análisis de elementos alcalinos y alcalinotérreos han sido llevados a cabo con muestras de agua de mar para establecer la concentración elemental y la salinidad (Tawfik, 2006; 2007), y con inclusiones de fluidos en muestras de cuarzo para análisis geoquímico (Derome, *et al.* 2007). En la **Tabla 2.1** se muestran los resultados reportados en literatura referente a la cuantificación por LIBS de los elementos alcalinos y alcalinotérreos en matrices acuosas.

De acuerdo con la consulta bibliográfica verificada con el motor de búsqueda Scholar Google y los índices académicos SciFinder y SciVerse Scopus,

<sup>\*</sup> En general, con la excitación de doble pulso se mejora significativamente el nivel de sensibilidad de la técnica LIBS. Este progreso fue descrito por Cremers *et al.* (1984) con los experimentos de LIBS en soluciones acuosas (sin manipulación de muestra, *bulk*) bajo la condición denominada *repetitive spark pair* (RSP).

hasta el momento de la redacción de esta tesis, no se ha publicado ningún trabajo del análisis LIBS en muestras de agua de formación o producción petrolera. Una aplicación relacionada con este ámbito corresponde al estudio quimioestratigráfico en muestras de núcleos de roca de un pozo perforado horizontalmente (Gezeery *et al.*, 2009).

Por lo anterior, los resultados del presente trabajo corresponderían al primero en su tipo en cuantificar metales en muestras acuosas de producción.

Elemento	nto LOD Referencia		Comentario
	0.4 [ppb]	Lo & Cheung, 2002	Láser ArF (193 [nm]), SP, dispensación jet
	7.5 [µg·L <sup>-1</sup> ]	Knopp <i>et al</i> ., 1996	Láser excimer/dye (500 [nm]), SP, muestra bulk
	0.014 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Cremers <i>et al</i> ., 1984	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP (RSS), muestra <i>bulk</i>
	0.08 [mg·L⁻¹]	Samek <i>et al.</i> , 2000	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, superficie líquida acuosa, mediciones en modo <i>Stand-</i> <i>off</i>
	0.5 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Fichet <i>et al</i> , 2001	Láser Nd:YAG (532 [nm]), SP, superficie líquida acuosa
	0.73 [ppm]	Alsulmi, 2008	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, dispensación <i>jet</i>
Na	0.79 [mg·L <sup>-1</sup> ] Taylor-Perry, 2012	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo evaporado en papel filtro	
	1.0 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Huang <i>et al.</i> 2004	Láser Nd:YAG (355 [nm]), SP, microgotas (electrospray)
	2.0 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Charfi & Harith, 2002	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, superficie líquida acuosa
	2.2 [ppm] Archontaki & Crouch, 1988		Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, gotas/microgotas
	5 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Gondal & Hussain, 2007	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo en papel filtro
	10 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Tawfik, 2006	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, superficie líquida acuosa

 Tabla 2.1. Límites de detección (LOD) en el análisis de elementos alcalinos y alcalinotérreos en matrices acuosas mediante LIBS

Elemento LOD Referencia		Referencia	Comentario	
	1.2 [mg·L <sup>-1</sup> ] Cremers <i>et al.</i> 1984		Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP (RSS), muestra <i>bulk</i>	
	1.2 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Huang <i>et al.</i> 2002	Láser Nd:YAG (266 [nm]), SP, microgotas (electrospray)	
	2.7 [mg·L <sup>-1</sup> ] Huang <i>et al.</i> 2002		Láser Nd:YAG (355 [nm]), SP, microgotas ( <i>electrospray</i> )	
	2.8 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Taylor-Perry, 2012	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo evaporado en papel filtro	
к	4 [mg·L⁻¹]	Samek <i>et al</i> ., 2000	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, superficie líquida acuosa, mediciones en modo <i>Stand-off</i>	
	4 [mg·kg⁻¹]	Gondal & Hussain, 2007	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo en papel filtro	
	16.3 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Arica, 2010	Láser Nd:YAG (532 [nm]), SP, nebulizador/unidad de secado	
	100 [ppm]	Derome <i>et al.</i> , 2007	Láser Nd:YAG (266 [nm]), SP, laser enfocado mediante microscopio (μ-LIBS)	
	0.01 [ppm]	Vander <i>et al</i> ., 2004	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo evaporado en sustratos de grafito	
	0.1 [ppm]	Yueh <i>et al</i> ., 2002	Láser Nd:YAG (532 [nm]), SP, dispensación <i>jet</i>	
	0.22 [ppm]	Yueh <i>et al</i> ., 2002	Láser Nd:YAG (532 [nm]), SP, muestra <i>bulk</i>	
	0.3 [ppm]	Cahoon & Almirall, 2012	Láser Nd:YAG (532 [nm]), <i>collinear</i> DP, Aerosol	
	1 [pg] / 90 [pL]	Cahoon & Almirall, 2012	Láser Nd:YAG (532 [nm]), <i>collinear</i> DP, microgotas	
Mg	1 [mg·L⁻¹]	Fichet <i>et al</i> , 2001	Láser Nd:YAG (532 [nm]), SP, superficie líquida acuosa	
	1.6 [mg·L <sup>-1</sup> ] Tawfik, 2006		Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, superficie líquida acuosa	
	1.9 [ppm]	Archontaki & Crouch, 1988	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, gotas/microgotas	
	3 [mg·L⁻¹]	Samek <i>et al</i> ., 2000	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, superficie líquida acuosa, mediciones en modo <i>Stand-off</i>	
	3 [mg·kg <sup>-1</sup> ] Gondal & Hussain, 2007		Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo en papel filtro	
	100 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Cremers et al. 1984	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP (RSS), muestra <i>bulk</i>	

**Tabla 2.1.** (Continuación) Límites de detección (LOD) en el análisis de elementos alcalinos yalcalinotérreos en matrices acuosas mediante LIBS

Elemento	emento LOD Referencia		Comentario	
	3 [ppb]	Lo & Cheung, 2002	Láser ArF (193 [nm]), SP, dispensación jet	
	0.01 [ppm]	Vander <i>et al</i> ., 2004	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo evaporado en sustratos de grafito	
	0.13 [mg·L <sup>-1</sup> ] Knopp <i>et al.</i> , 1996		Láser <i>excimer/dye</i> (500 [nm]), SP, muestra <i>bulk</i>	
	0.3 [mg·L⁻¹]	Fichet <i>et al</i> , 2001	Láser Nd:YAG (532 [nm]), SP, superficie líquida acuosa	
	0.4 [ppm]	Archontaki & Crouch, 1988	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, gotas/microgotas	
	0.6 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Samek <i>et al</i> ., 2000	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, superficie líquida acuosa, mediciones en modo <i>Stand-off</i>	
Са	0.8 [mg·L⁻¹]	Cremers <i>et al</i> ., 1984	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP (RSS), muestra <i>bulk</i>	
	1.2 [ppm]	Alsulmi, 2008	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, dispensación <i>jet</i>	
	2.21 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Tawfik, 2006	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, superficie líquida acuosa	
	3.6 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Taylor-Perry, 2012	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo evaporado en papel filtro	
	10 [ppm]	Giacomo <i>et al.</i> , 2004.	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, muestra <i>bulk</i>	
	10 [ppm]	Derome <i>et al</i> ., 2007	Láser Nd:YAG (266 [nm]), SP, laser enfocado mediante microscopio (μ-LIBS)	
	12 [mg∙kg⁻¹]	Gondal & Hussain, 2007	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo en papel filtro	
	7 [ppb]	Lo & Cheung, 2002	Láser ArF (193 [nm]), SP, dispensación jet	
	0.13 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Schmidt & Goode, 2002	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, filtración con membrana de intercambio iónico	
	0.7 [ppm]	Cahoon & Almirall, 2012	Láser Nd:YAG (532 [nm]), <i>collinear</i> DP, Aerosol	
Ва	1 [pg] / 90 [pL]	Cahoon & Almirall, 2012	Láser Nd:YAG (532 [nm]), <i>collinear</i> DP, microgotas	
	1.5 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Taylor-Perry, 2012	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo evaporado en papel filtro	
	4.9 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Bundschuh et al. 2001	Láser Nd:YAG (532 [nm]), SP,muestra bulk	
	6.8 [mg·L <sup>-1</sup> ]	Knopp <i>et al</i> ., 1996	Láser <i>excimer/dye</i> (500 [nm]), SP, muestra <i>bulk</i>	

**Tabla 2.1.** (Continuación) Límites de detección (LOD) en el análisis de elementos alcalinos yalcalinotérreos en matrices acuosas mediante LIBS

Tabla 2.1. (Continuación) Límites de detección (LOD) en el análisis de elementos alcalinos	у
alcalinotérreos en matrices acuosas mediante LIBS	

Elemento	LOD Referencia		Comentario
Ва	12 [ppm]	Arp <i>et al</i> ., 2004	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, mediciones en modo Stand-off, muestra congelada (hielo) en atmósfera de 7 torr. CO <sub>2</sub>
14 [mg·kg <sup>-1</sup> ]		Gondal & Hussain, 2007	Láser Nd:YAG (1064 [nm]), SP, residuo en papel filtro

SP: *Single-Pulse* (monopulso)

RSS: *Repetitive Single Spark* (término acuñado por Cremers *et al.* (1984) para referirse al enfoque de LIBS en modo SP)

DP: Dual-Pulse (doble pulso)

# 3. METODOLOGÍA

## 3.1. Selección de muestras

Las muestras empleadas en el estudio fueron recolectadas en diferentes campos petroleros de acuerdo con la práctica recomendada API RP 45 (1998). El muestreo incluyó desde muestras provenientes del fondo de yacimiento hasta muestras de superficie derivadas de operaciones de estimulación y/o recobro.

### 3.2. Montaje LIBS

El montaje LIBS se construyó a partir del modo de operación SP-LIBS. Debido al tratamiento especial que debe darse a las muestras líquidas en LIBS y a la variedad de configuraciones construidas para soportar e impactar las muestras de este tipo, se buscó el sistema que permitiera obtener mayor desempeño y ofreciera sencillez en la operación. Luego de comparar los montajes descritos en la revisión bibliográfica y efectuar pruebas preliminares (**Anexo**), se determinó emplear la configuración de goteo utilizando para este propósito puntas de micropipeteador (Brand, *ultra-micro tips* 0.5-20 µL) y una bomba peristáltica (Cole-Palmer, Masterflex C/L *dual-channel*). La **Figura 3.1** muestra la configuración utilizada para dispensar la muestra en conjunto con el arreglo óptico para el enfoque del pulso láser y la recolección de la radiación de emisión.

Las especificaciones técnicas de los equipos utilizados para el montaje LIBS se detallan en la **Tabla 3.1** y el diagrama de la configuración se describe en la **Figura 3.2**.





Instrumentación del montaje LIBS			
Componentes del Láser y arreglo óptico			
Láser	Quanta-Ray INDI-Series Pulsed Nd:YAG, HG version		
Pulso del láser	76 - 81 [mJ]; 5 - 8 [ns]		
Longitud de onda	Segundo armónico: 532 [nm]		
	Lentes <i>plano-convex</i> : distancia focal de 20 [cm], diámetro 5 [cm] (Edmund Optics)		
Óptica	Prisma equilateral de 60° (Edmund Optics)		
	Fibra óptica de 400 [µm] de diámetro del núcleo (Ocean Optics)		
Potenciómetro láser	Nova Handheld Laser Power Meter & Energy Meter (Ophir Optronics)		
Componentes espectrosc	ópicos		
Anchura de la rendija	10 [µm]		
Espectrómetro	Tipo Czerny-Turner (Andor Technology, Shamrock SR- 500i)		
Rejilla de difracción	1200 [grooves/mm], grating blaze: 500		
Detector	Cámara tipo <i>intensified charge-coupled device</i> (ICCD; Andor Technology, iStar DH-720)		
Rango de longitud de onda de trabajo	190 - 10000 [nm]		
Temperatura del detector	-10 °C		
Adquisición de datos			
Software	Andor SOLIS (T) Software Packages (Andor Technology)		
Tipo de datos	Cuentas ( <i>counts</i> )		
Modo de adquisición	Acumulado		
Número de datos acumulados	50		
Modo de disparo	Externo o activación manual mediante Q-Switch single shot		
Tiempo de exposición	0.017 [s]		

# Tabla 3.1. Parámetros instrumentales del montaje LIBS

Figura 3.2. Diagrama completo del montaje LIBS



#### 3.2.1. Selección de parámetros de operación del ICCD

Según la revisión bibliográfica (Fisher *et al.*, 2001, Alsulmi, 2008) y pruebas preliminares (**Anexo**) se determinó que cada elemento considerado posee diferentes parámetros de operación del ICCD. Estos son el tiempo de retraso ( $t_d$ ) y tiempo de apertura ( $t_b$ ) con los cuales se consigue una adecuada adquisición de espectros en donde se maximiza la intensidad de la señal y se minimiza la interferencia del *continuum* espectral, tal como lo detalla la **Figura 1.8**. Los

parámetros  $t_d$  y  $t_b$  definidos se incluyen en las condiciones experimentales de análisis descritas a continuación.

# 3.3. Preparación de soluciones de referencia

Las soluciones acuosas de referencia se prepararon a partir de las siguientes sales: NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> and BaCl<sub>2</sub> (ACS *reagent grade*, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) y agua Tipo II obtenida a partir de un deionizador de agua destilada (Elix 20 Water Purification Systems, Merck Millipore). Para medir los masas de los reactivos se utilizó una balanza electrónica analítica (Sartorius Cubis<sup>®</sup> Analytical; MSA224S-000-DU, legibilidad: 0,1 [mg]) y para preparar las soluciones se usó un matraz aforado Tipo B (Schott-Duran; 250 [mL], límite de exactitud ± 0.2 [mL]).

Las soluciones de referencia se prepararon en conformidad con la condición de las muestras de agua de formación. Por tal motivo, el pH de las soluciones de referencia se ajustó hasta un valor de 2 tal y como se preservan las muestras recolectadas según la práctica API RP 45. Para este propósito, se utilizó ácido nítrico grado analítico (HNO<sub>3</sub>, ACS *reagent grade*, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) para obtener el pH deseado. El punto final de la preparación se verificó con tiras de papel indicador.

De acuerdo con el uso destinado de las mezclas de referencia, se dividieron en dos categorías: soluciones referencia de calibración y soluciones referencia de verificación.

# 3.3.1. Soluciones referencia de calibración

El intervalo de concentración de las soluciones de referencia para calibración, se estableció de acuerdo con los valores hallados comúnmente en los reportes de literatura (Collins, 1975).

# 3.3.1.1. Sodio (Na<sup>+</sup>)

La **Tabla 3.2** muestra los diferentes puntos de concentración para la construcción del modelo de calibración.

Calibración de Na⁺		
Punto	Concentración [mg·L <sup>-1</sup> ]	
1	101.3	
2	150.6	
3	299.7	
4	798.1	
5	997.0	
6	1506	
7	2002	
8	4815	
9	9941	

# 3.3.1.2. Potasio (K<sup>+</sup>)

El intervalo de concentración de las soluciones de referencia se muestra en la **Tabla 3.3**.

Calibración de K⁺		
Punto	Concentración [mg·L <sup>-1</sup> ]	
1	9.860	
2	52.03	
3	91.25	
4	150.8	
5	302.7	
6	499.1	
7	1000	
8	1501	

Tabla 3.3. Puntos de concentración para calibración de K<sup>+</sup>

# 3.3.1.3. Magnesio (Mg<sup>+2</sup>)

La **Tabla 3.4** detalla el número de soluciones preparadas y sus concentraciones para la curva de calibración del Mg<sup>+2</sup>.

Calibración de Mg <sup>+2</sup>		
Punto	Concentración [mg·L <sup>-1</sup> ]	
1	2.008	
2	8.034	
3	20.08	
4	50.07	
5	89.95	
6	150.0	
7	200.0	
8	249.9	
9	450.7	
10	600.0	
11	699.9	
12	900.1	
13	1000	
14	1499	

Tabla 3.4. Puntos de concentración para calibración de Mg<sup>+2</sup>

# 3.3.1.4. Calcio (Ca<sup>+2</sup>)

La **Tabla 3.5** muestra el rango de concentraciones para la curva de calibración de  $Ca^{+2}$ .

Calibración de Ca <sup>+2</sup>		
Punto	Concentración [mg·L <sup>-1</sup> ]	
1	8.233	
2	15.31	
3	50.12	
4	149.2	
5	200.2	
6	269.7	
7	330.1	
8	399.7	
9	700.7	

Tabla 3.5. Puntos de concentración para calibración de Ca<sup>+2</sup>

# 3.3.1.5. Bario (Ba<sup>+2</sup>)

La información de la curva de calibración del Ba<sup>+2</sup> se reseña en la **Tabla 3.6**.

Calibración de Ba <sup>+2</sup>					
Punto	Concentración [mg·L <sup>-1</sup> ]				
1	11.71				
2	19.26				
3	35.08				
4	60.15				
5	120.3				
6	200.2				
7	349.3				
8	500.7				
9	701.2				
10	1000				
11	1501				

Tabla 3.6. Puntos de concentración para calibración de Ba<sup>+2</sup>

# 3.3.2. Soluciones referencia de verificación

Las soluciones referencia de verificación se diseñaron para comprobar el desempeño de la metodología de cuantificación. Estas mezclas buscan simular las características de una muestra real, al mezclar los diferentes tipos de sales en una misma solución. Esta aproximación permite efectuar análisis de una mezcla de referencia imitando el efecto matriz que podría presentarse en una muestra acuosa en la que se encuentran mezclados todos los iones.

La concentración de los metales se seleccionó aleatoriamente a partir de los valores reportados en la literatura para los elementos considerados en el agua de formación (Collins, 1975; Ostroff, 1979). La **Tabla 3.7** especifica las concentraciones de los iones mezclados en la soluciones referencia de verificación.

Soluciones referencia de verificación					
Elemento	Concentración [mg·L <sup>-1</sup> ]				
	Solución 1	Solución 2			
Na⁺	498.8	2998			
K <sup>+</sup>	50.77	217.5			
Mg <sup>+2</sup>	229.5	551.3			
Ca <sup>+2</sup>	180.1	300.0			
Ba <sup>+2</sup>	72.02	151.9			

 Tabla 3.7. Concentración de los iones en las mezclas referencia de verificación

### 3.4. Calibración

Las condiciones experimentales se definieron en el numeral **3.2. Montaje** LIBS. No obstante, como ya fue mencionado, los parámetros de operación del sistema espectroscópico en el ICCD cambian de acuerdo con el elemento sometido a análisis. A continuación en la **Tabla 3.8** se indican los parámetros de operación ajustados para la calibración del sistema LIBS mediante el software *Andor SOLIS* (Andor Technologies) y que fueron conservados durante el desarrollo de la metodología y el análisis de las muestras de agua de formación.

Las soluciones de referencia para la calibración se analizaron por orden ascendente de concentración, comenzando desde el blanco de las soluciones (solvente: agua Tipo II acidulada a pH = 2). Entre la serie de mediciones de las referencias, el sistema de mangueras de la bomba peristáltica y la punta de micropipeteador se limpió con agua deionizada para evitar cualquier interferencia por contaminación cruzada. De igual modo, antes de iniciar cada medición, el sistema de goteo se purgó con un pequeño volumen de la muestra para retirar posibles remanentes del agua deionizada que se utilizó para la limpieza. Las mediciones efectuadas para cada punto de calibración se repitieron cuatro veces.

Este mismo procedimiento operacional fue aplicado en los análisis de verificación y en los de las muestras de agua de formación.

Parámetros instrumentales de análisis								
Adquisición de datos	Na⁺	K⁺	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>			
Gate delay: t <sub>d</sub> [µs]	5	4	3	4	4			
Gate width: t <sub>b</sub> [µs]	15							
Selector de longitud de onda [nm]	589.65	760.74	280.32	390.92	454.86			
Rejilla	2; 1200 [l/mm]							
Modo de adquisición	Acumulado							
Número de datos acumulados	50							
Modo de disparo	Activado por Q-Switch single shot							

Tabla 3.8. Parámetros de operación utilizados en la calibración de la metodología

# 3.5. Verificación

Las soluciones referencia de verificación se analizaron antes de efectuar el análisis de las muestras, siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito para la **Calibración**. Para este caso, la repetición de las mediciones se hizo por triplicado.

La verificación permitió establecer si los parámetros analíticos hallados en la calibración cumplían con los requisitos necesarios para hacer un análisis confiable, comparado con los descritos en literatura de estandarización. La **Figura 3.3** muestra el esquema seguido para asegurar la fiabilidad de estos parámetros antes de efectuar los análisis de las muestras.



Figura 3.3. Diagrama de flujo del desarrollo de la metodología de cuantificación por LIBS

### 3.6. Análisis de muestras de agua de formación

Se analizaron dieciocho muestras de agua de formación conservando el procedimiento experimental de **Calibración** y **Verificación** para cada analito estudiado. Los análisis de las muestras se realizaron por triplicado para determinar la repetibilidad de la medición de concentración.

El volumen requerido para cada análisis fue del orden de 5 [mL], el cual era recuperable y permitía repetir la medición continuamente gracias al sistema cerrado elaborado con la bomba peristáltica (**Figura 3.1**). Por esta misma razón, el procedimiento de análisis de las soluciones referencia y las muestras de agua de formación no generó residuos.

#### 3.7. Análisis de datos

Las señales o datos adquiridos consistieron en el conjunto de espectros recolectados con el software *Andor SOLIS* (Andor Technology). El archivo generado de extensión .SIF construye el espectro a partir de las cuentas (*counts*) registradas. Sin embargo, la medición de las áreas de los picos de emisión de los espectros almacenados se efectuó con un software de procesamiento de datos a partir de los archivos exportados desde la extensión .SIF al formato ASCII. Posteriormente, los resultados de medición de áreas se analizaron estadísticamente para elaborar la regresión lineal simple por mínimos cuadrados de medidas repetidas y obtener la información referente a las bandas de confianza y predicción a partir de información experimental de la repetibilidad de la prueba.

# 4. **RESULTADOS**

### 4.1. Calibración

La selección de la curva de calibración correspondió al modelo de regresión lineal simple por mínimos cuadrados (SLR) de medidas repetidas. Comparando con los modelos de regresión logarítmica y cuadrática, la SLR obtuvo mejores parámetros de ajuste como se aprecia a continuación.

# 4.1.1. Sodio (Na<sup>+</sup>)

La SLR se efectuó entre el área de la señal de emisión de sodio (Na *I*; picos ubicados en 589.0 y 589.6 [nm]) y la concentración del material de referencia descrito en la sección **3. Metodología**. Las medidas se realizaron cuatro veces (*n* = 4), para establecer las barras de error en cada punto de la curva de calibración. En el intervalo de concentración de las soluciones de referencia se encontraron dos curvas de diferente sensibilidad. La **Figura 4.1** y **Figura 4.2** muestran la calibración para cada rango de cuantificación.

La SLR también permite expresar la calidad del ajuste de los resultados mediante los intervalos o bandas de confianza, tal como se grafica en la **Figura 4.3** y **Figura 4.4**. La banda de confianza representa la región en la que se puede hallar la curva de calibración con una probabilidad del 95%. Por otro lado, la banda de predicción delimita la zona en la que se espera encontrar el 95% de la información relativa a la SLR.

En la **Tabla 4.1** se muestran los parámetros analíticos de la calibración: coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y pendiente (sensibilidad de calibración) de la SLR, LOD, LOQ, *etc*.

Figura 4.1. Curva de calibración de Na<sup>+</sup>. Primer rango (barras de error: desviación estándar)



**Figura 4.2.** Curva de calibración de Na<sup>+</sup>. Segundo rango (barras de error: desviación estándar)


**Figura 4.3.** Curva de calibración de Na<sup>+</sup> (primer rango), en la que se incluye la banda de confianza al 95% (línea punteada roja) y la banda de regresión al 95% (línea punteada verde)



**Figura 4.4.** Curva de calibración de Na<sup>+</sup> (segundo rango), en la que se incluye la banda de confianza al 95% (línea punteada roja) y la banda de regresión al 95% (línea punteada verde)



75

Calibración de sodio (Na⁺)							
Parámetros	Primer rango	Segundo rango					
R <sup>2</sup>	0.9744	0.9927					
Pendiente [ua/mg·L <sup>-1</sup> ]	37 ± 2	15.7 ± 0.4					
Intercepto en Y [ua]	74970 ± 690 98020 ± 163						
LOD [mg·L <sup>-1</sup> ]	8 ± 1						
LOQ [mg·L <sup>-1</sup> ]	27 ± 4						
Señal de emisión [nm]	Na <i>I</i> : 589	.0 y 589.6					
Intervalo de trabajo [mg·L <sup>-1</sup> ]	lo de trabajo [mg·L⁻¹] 101.3 - 798.1 997.0 - 994						
Número de puntos de SLR	4	5					
Repeticiones por punto (n)	s por punto (n) 4						

**Tabla 4.1.** Parámetros analíticos de la calibración de Na<sup>+</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)

La calidad del ajuste de la SLR se confirmó con pruebas estadísticas de significatividad de linealidad (*Run test*) y contraste de correlación-pendiente de la SLR. La primera prueba, recurre al análisis estadístico de los residuales calculando el valor de P para establecer la aleatoriedad de los datos en torno a la línea de regresión. La segunda, determina el valor de P (a partir de una distribución F) para demostrar que la línea de regresión es significativamente diferente de cero (GraphPad Prism, 2013). Los resultados de estas pruebas se incluyen en la sección **Anexos.** 

Por último, la **Figura 4.5** representa la serie de espectros de las señales de emisión del sodio (medidas individuales) de las soluciones de referencia empleadas para la construcción de las anteriores curvas de calibración. En esta serie se incluye también el espectro del solvente o blanco, a partir del cual se obtuvo la información necesaria para hallar la magnitud del LOD y LOQ.

**Figura 4.5.** Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de Na<sup>+</sup> y del solvente (blanco)



## 4.1.2. Potasio (K<sup>+</sup>)

Como en el caso del sodio, La SLR se creó a partir de la información de los espectros de emisión generados por los materiales de referencia de K<sup>+</sup>. Se utilizaron las áreas de los picos de longitud de onda 766.5 y 769.9 [nm], correspondientes a la transición de la configuración K *I*.

La **Figura 4.6** y **Figura 4.7** exponen las curvas de calibración expresadas con barras de error y bandas de confianza, respectivamente. La **Tabla 4.2** lista los parámetros analíticos de la calibración y datos de la SLR.

La **Figura 4.8** representa la serie de espectros de medidas individuales de las soluciones referencia de K<sup>+</sup> utilizadas en la calibración.

Figura 4.6. Curva de calibración de K<sup>+</sup> (barras de error: desviación estándar)



**Figura 4.7.** Curva de calibración de K<sup>+</sup>. Se incluye la banda de confianza al 95% (línea punteada roja) y la banda de regresión al 95% (línea punteada verde)



Calibración de potasio (K⁺)					
Parámetros					
R <sup>2</sup>	0.9966				
Pendiente [ua/mg·L <sup>-1</sup> ]	8.00 ± 0.09				
Intercepto en Y [ua]	41450 ± 54				
LOD [mg·L <sup>-1</sup> ]	27 ± 1				
LOQ [mg·L <sup>-1</sup> ]	90 ± 3				
Señal de emisión [nm]	K <i>I</i> : 766.5 y 769.9				
Intervalo de trabajo [mg·L <sup>-1</sup> ]	9.860 - 1501				
Número de puntos de SLR	8				
Repeticiones por punto (n)	4				

**Tabla 4.2.** Parámetros analíticos de la calibración de K\* e información de la SLR (nivel de<br/>confianza: 95%)

**Figura 4.8.** Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de  $K^+$  y del solvente (blanco)



# 4.1.3. Magnesio (Mg<sup>+2</sup>)

La **Figura 4.9** y **Figura 4.10** muestran los resultados gráficos de la SLR. De igual manera, la **Tabla 4.3** detalla los parámetros analíticos de la calibración. Los espectros de emisión de la transición correspondiente a Mg II en 279.6 y 280.3 [nm] de las soluciones referencia, se comparan en la **Figura 4.11**.

Figura 4.9. Curva de calibración de Mg<sup>+2</sup> (barras de error: desviación estándar)



**Figura 4.10.** Curva de calibración de Mg<sup>+2</sup>. Se incluye la banda de confianza al 95% (línea punteada roja) y la banda de regresión al 95% (línea punteada verde)



**Tabla 4.3.** Parámetros analíticos de la calibración de Mg<sup>+2</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)

Calibración de magnesio (Mg <sup>+2</sup> )					
Parámetros					
R <sup>2</sup>	0.9594				
Pendiente [ua/mg·L <sup>-1</sup> ]	4.8 ± 0.1				
Intercepto en Y [ua]	16240 ± 79				
LOD [mg·L <sup>-1</sup> ]	$5.0 \pm 0.5$				
LOQ [mg·L <sup>-1</sup> ]	17 ± 2				
Señal de emisión [nm]	Mg II: 279.6 y 280.3				
Intervalo de trabajo [mg·L <sup>-1</sup> ]	2.008 - 1498				
Número de puntos de SLR	14				
Repeticiones por punto (n)	4				

**Figura 4.11.** Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de Mg<sup>+2</sup> y del solvente (blanco)



# 4.1.4. Calcio (Ca<sup>+2</sup>)

Los resultados gráficos de la SLR se presentan en la **Figura 4.12** y **Figura 4.13**. La **Tabla 4.4** refiere los parámetros analíticos de la calibración y los espectros de emisión de las soluciones referencia de Ca en 393.4 y 396.8 [nm] (Ca II) se contrastan en la **Figura 4.14**.

Figura 4.12. Curva de calibración de Ca<sup>+2</sup> (barras de error: desviación estándar)



**Figura 4.13.** Curva de calibración de Ca<sup>+2</sup>. Se incluye la banda de confianza al 95% (línea punteada roja) y la banda de regresión al 95% (línea punteada verde)



Tabla 4.4. Parámetros analíticos de la calibración de Ca <sup>+2</sup> e información de la SLR (nivel de
confianza: 95%)

Calibración de calcio (Ca <sup>+2</sup> )					
Parámetros					
R <sup>2</sup>	0.9768				
Pendiente [ua/mg·L <sup>-1</sup> ]	18.3 ± 0.5				
Intercepto en Y [ua]	45750 ± 148				
LOD [mg·L <sup>-1</sup> ]	6.1 ± 0.6				
LOQ [mg·L <sup>-1</sup> ]	20 ± 2				
Señal de emisión [nm]	Ca II: 393.4 y 396.8				
Intervalo de trabajo [mg·L <sup>-1</sup> ]	8.233 - 700.7				
Número de puntos de SLR	9				
Repeticiones por punto (n)	4				

**Figura 4.14.** Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de Ca<sup>+2</sup> y del solvente (blanco)



# 4.1.5. Bario (Ba<sup>+2</sup>)

En la **Tabla 4.5** se describen los parámetros de calibración y la SLR se representa gráficamente en la **Figura 4.15** y **Figura 4.16**. Conjuntamente, se comparan los espectros de las soluciones de referencia en la señal de emisión de Ba II: 455.4 [nm] (**Figura 4.17**).

Figura 4.15. Curva de calibración de Ba<sup>+2</sup> (barras de error: desviación estándar)



**Figura 4.16.** Curva de calibración de Ba<sup>+2</sup>. Se incluye la banda de confianza al 95% (línea punteada roja) y la banda de regresión al 95% (línea punteada verde)



**Tabla 4.5.** Parámetros analíticos de la calibración de Ba<sup>+2</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)

Calibración de bario (Ba <sup>+2</sup> )					
Parámetros					
R <sup>2</sup>	0.9887				
Pendiente [ua/mg·L <sup>-1</sup> ]	19.0 ± 0.3				
Intercepto en Y [ua]	39340 ± 197				
LOD [mg·L <sup>-1</sup> ]	8.7 ± 0.5				
LOQ [mg·L <sup>-1</sup> ]	29 ± 2				
Señal de emisión [nm]	Ba II: 455.4				
Intervalo de trabajo [mg·L <sup>-1</sup> ]	11.71 - 1501				
Número de puntos de SLR	11				
Repeticiones por punto (n)	4				

**Figura 4.17.** Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de Ba<sup>+2</sup> y del solvente (blanco)



La confirmación de la SLR por pruebas estadísticas se incluye en la sección **Anexos** para cada uno de los elementos considerados.

En general, los parámetros de cuantificación determinados son congruentes con los descritos en literatura empleando LIBS en modo monopulso. El coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>) armoniza con la información de las curvas de calibración sin normalización a partir de SLR y los parámetros LOD y LOQ de los elementos estudiados se encuentra dentro de los rangos de cuantificación en muestras líquidas (**Tabla 2.1**; Poulain, 1993; Charfi & Harith, 2002; Cremers & Radziemski, 2006; Alsulmi, 2008; Arica, 2010; Kim *et al.*, 2011; Register, 2012; Cahoon & Almirall, 2012; Taylor-Perry, 2012).

### 4.2. Verificación

Los modelos de cuantificación de la metodología LIBS se comprobaron con soluciones acuosas de referencia para establecer el grado de confianza de la medición de concentración de los diferentes analitos, aproximándose a las características de la matriz de la muestras de estudio (*i.e.* mezclas acuosas de diferentes sales). Las soluciones se analizaron por triplicado (n = 3) para determinar la desviación estándar relativa (%RSD) y el sesgo porcentual (%E<sub>prom</sub>) de acuerdo con la concentración descrita en **Metodología**.

### 4.2.1. Solución referencia de verificación 1

En la **Figura 4.18** se muestra gráficamente la relación entre los valores de concentración de referencia y los de predicción. La **Tabla 4.6** especifica los parámetros relacionados con la SLR de la **Figura 4.18**, y el grado de concordancia y veracidad de la cuantificación de cada elemento estudiado mediante %RSD y %E<sub>prom</sub>.

## 4.2.2. Solución referencia de verificación 2

La segunda mezcla de verificación se analizó de la misma manera como en el caso anterior. La **Figura 4.19** grafica la relación existente entre la medición y el valor de referencia y la **Tabla 4.7** refiere los parámetros analíticos de veracidad y repetibilidad.

**Figura 4.18.** Cuantificación efectuada a partir de la calibración de la metodología LIBS (predicción) *vs.* Concentración de la mezcla referencia de verificación 1. Se incluye la banda de confianza al 95%



Tabla 4.6. Parámetros analíticos de la mezcla referencia de verificación 1

	Solución de verificación 1						
		Parámetros					
	Na⁺	K⁺	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>		
Valor de referencia [mg·L <sup>-1</sup> ]	498.8	50.77	229.5	180.1	72.02		
Promedio del valor de cuantificación [mg·L <sup>-1</sup> ]	588	45	208	195	65		
Desviación estándar [mg·L <sup>-1</sup> ]	33	7	2	5	9		
% RSD	6	15	1	3	15		
%E <sub>prom</sub>	18	-11	-9	8	-10		
R <sup>2</sup>		(	).9892				
Pendiente [ua/mg·L <sup>-1</sup> ]	1.20 ± 0.07						
Número de puntos de SLR	5						
Repeticiones por punto (n)	3						

**Figura 4.19.** Cuantificación efectuada a partir de la calibración de la metodología LIBS (predicción) *vs.* Concentración de la mezcla referencia de verificación 2. Se incluye la banda de confianza al 95%



Tabla 4.7. Parámetros analíticos de la mezcla referencia de verificación 2

	Solución de verificación 2									
		Parámetros								
	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> Ca <sup>2+</sup> Ba									
Valor de referencia [mg·L <sup>-1</sup> ]	2998	217.5	551.3	300.0	151.9					
Promedio del valor de cuantificación [mg·L <sup>-1</sup> ]	2570	240.3	490.6	338.8	147.5					
Desviación estándar [mg·L <sup>-1</sup> ]	84	21	28	11	17					
% RSD	3	9	6	3	12					
%E <sub>prom</sub>	-14	10	-11	13	-3					
R <sup>2</sup>	0.9993									
Pendiente [ua/mg·L <sup>-1</sup> ]	0.84 ± 0.01									
Número de puntos de SLR	5									
Repeticiones por punto (n)	3									

La confirmación de la SLR por pruebas estadísticas de la Figura 4.18 y Figura 4.19 se incluye en el aparte Anexos.

Los resultados de verificación comprueban que la cuantificación de analitos de la solución acuosa se puede efectuar con órdenes de imprecisión e inexactitud más amplios en comparación con las técnicas instrumentales habituales [*v.g.* absorción atómica (AAS) o espectroscopía de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)]. No obstante, al concebir todas las fuentes de incertidumbre de una metodología analítica habitual (incluyendo la etapa de preparación de muestra), el valor global o neto del %RSD y %E<sub>prom</sub> puede aumentar significativamente (a pesar de los buenos parámetros instrumentales). Por tal razón, la cuantificación de la metodología de LIBS puede alcanzar parámetros analíticos comparables con el de las técnicas habituales al poder prescindir o minimizar las etapas de preparación de la muestra (Eaton *et al.*, 2005; Taylor-Perry, 2012).

Además, la ventaja más notoria con la que cuenta la metodología de cuantificación basada en LIBS es su capacidad de emplear volúmenes de trabajo muy bajos (~ 5 mL) y *recuperables*. De igual modo, el mínimo empleo de reactivos y/o consumibles del montaje en laboratorio le confieren características para que sea incluida dentro de las técnicas de análisis químico fundamentadas en los principios de química verde (Koel & Kaljurand, 2006 ; Chen, 2009).

La sencillez del montaje y la posibilidad de que la metodología de LIBS pueda ser usada en análisis químicos en tiempo real, compensa de manera significativa los márgenes de variabilidad en la medición (Miziolek *et al.*, 2006; Alsulmi, 2008; Williams, 2009).

Finalmente, la cuantificación por LIBS puede tener mejores parámetros analíticos y mayor desempeño en el tiempo de respuesta que las técnicas

91

comúnmente empleadas en los análisis químicos de campo (*v.g.* volumetría, amperometría o colorimetría). La posible aplicación de la técnica LIBS en la cuantificación de metales en agua de formación o producción petrolera, se puede definir a partir del peso atribuido a factores tales como: tiempo de respuesta, rangos de cuantificación, número de muestras, costo, rentabilidad y tipo de operación (*v.g.* exploración, producción, recobro), *etc.* (Rossenfoss, 2012).

### 4.3. Muestras

Los resultados de composición se reportan mediante la expresión:

#### Ecuación 4.1.

Concentración = Promedio 
$$\pm IC_{(95\%)}$$
  
 $IC_{(95\%)} = t_{(95\%)} \cdot (\frac{s}{\sqrt{(n-1)}})$ 

Donde  $IC_{(95\%)}$  es el intervalo de confianza al 95%, *t* es el factor de distribución de *t-student* a un nivel de confianza del 95% y (n-1) grados de libertad, *s* la desviación estándar del conjunto de mediciones y n se refiere al número de repeticiones efectuadas de la medición.

En la **Tabla 4.8** se muestran los resultados de la cuantificación elemental en las muestras de agua de formación con la metodología LIBS desarrollada. En la **Figura 4.20, Figura 4.21** y **Figura 4.22** se presentan gráficamente los resultados numéricos de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Ca<sup>+2</sup> mediante diagrama de barras (los corredores de error corresponden al IC<sub>95%</sub>); el eje de concentración se halla en escala logarítmica para facilitar la comparación entre los diferentes niveles. Los otros dos metales (Mg<sup>+2</sup> y Ba<sup>+2</sup>) no son representados gráficamente debido a que la señal del analito se halló a un nivel menor que el de detección (< LOD) o el de cuantificación (< LOQ), de acuerdo con el modelo de cuantificación del elemento considerado.

92

**Figura 4.20.** Representación gráfica de los niveles de concentración de Na<sup>+</sup> en las muestras de agua de formación



**Figura 4.21.** Representación gráfica de los niveles de concentración de K<sup>+</sup> en las muestras de agua de formación



**Figura 4.22.** Representación gráfica de los niveles de concentración de Ca<sup>+2</sup> en las muestras de agua de formación (\* el análisis se efectuó como medida individual)



Las **Figuras 4.23** a **4.26** muestran los espectros de emisión de algunas de las muestras reportadas en la **Tabla 4.8**.

	Concentración [mg·L <sup>-1</sup> ]										
Muestra	Α	В	С	D	E	F	G	Н	I	J	
Na⁺	< LOQ	42 ± 7	176 ± 24	1321 ± 93	1012 ± 151	632 ± 201	931 ± 28	1276 ± 73	429 ± 51	191 ± 59	
K⁺	ND	< LOQ	89 ± 10	166 ± 17	89 ± 16	135 ± 6	< LOQ	87 ± 4	< LOQ	< LOQ	
Mg <sup>2+</sup>	ND	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	
Ca <sup>2+</sup>	ND	ND	ND	159 ± 25	92 ± 26	< LOQ	130 ± 48	86 ± 19	< LOQ	ND	
Ba <sup>2+</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	< LOQ	ND	ND	ND	ND	

Tabla 4.8. Cuantificación de los elementos alcalinos y alcalinotérreos en las muestras de agua de formación. Número de mediciones, n= 3

	Concentración [mg·L <sup>-1</sup> ]									
Muestra	К	L	М	N	0	Р	Q	R		
Na⁺	87 ± 6	25 ± 2	24 ± 5	2479 ± 340	> 10000	93 ± 7	530 ± 24	1928 ± 309		
K⁺	113 ± 3	< LOQ	85 ± 19	305 ± 51	924 ± 240	< LOQ	416 ± 32	510 ± 29		
Mg <sup>2+</sup>	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	<loq< th=""><th>ND</th><th><loq< th=""><th><loq< th=""></loq<></th></loq<></th></loq<>	ND	<loq< th=""><th><loq< th=""></loq<></th></loq<>	<loq< th=""></loq<>		
Ca <sup>2+</sup>	23*	ND	ND	558 ± 67	41 ± 13	< LOQ	361 ± 65	333 ± 21		
Ba <sup>2+</sup>	<loq< th=""><th>ND</th><th>ND</th><th><loq< th=""><th>ND</th><th>ND</th><th>ND</th><th>ND</th></loq<></th></loq<>	ND	ND	<loq< th=""><th>ND</th><th>ND</th><th>ND</th><th>ND</th></loq<>	ND	ND	ND	ND		

LOQ: Límite de cuantificación

ND: No detectado

**\*** n = 1







Figura 4.24. Espectros de emisión de la muestra de agua de formación H







Figura 4.26. Espectros de emisión de la muestra de agua de formación R

#### CONCLUSIONES

La metodología propuesta para la cuantificación de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> y Ba<sup>+2</sup> mediante LIBS, demostró su utilidad para efectuar análisis en muestras de agua de formación o producción en un extenso rango de concentraciones. Se destacó la ventaja de de eliminar las etapas relacionadas con la preparación de muestras (*v.g.* diluciones o extracciones) y la relativa sencillez del montaje en el laboratorio. A pesar de que en algunos casos se presentan amplios márgenes de variabilidad (*v.g.* %RSD de Ba<sup>+2</sup> y %E<sub>prom</sub> de Na<sup>+</sup>), en comparación con las técnicas de análisis habitual (AAS o ICP-AES), el tiempo de respuesta y la versatilidad del montaje compensan significativamente estas diferencias. Varios parámetros analíticos deducidos de las curvas de calibración mediante las soluciones de verificación, caen dentro de los rangos determinados por los estudios interlaboratorio de la literatura de estandarización (Eaton *et al.*, 2005).

Por otro lado, LIBS representa una técnica complementaria a las ya existentes para análisis en campo en donde el tiempo de respuesta y la confiabilidad de los resultados determinan los principales factores de selección. Con la incipiente comercialización de equipos portátiles basados en LIBS (Wainner *et al.* 2001; Pierce & Christian. 2006; Rakovský *et al*, 2012), la posibilidad de adaptación de la configuración de laboratorio a un sistema portátil tiene cada vez más viabilidad, con el propósito de aprovechar por completo la ventaja de movilidad que permite efectuar análisis *in situ*.

#### RECOMENDACIONES

Aunque posee claras ventajas, la metodología analítica basadas en LIBS (especialmente con muestras líquidas) necesita conseguir que los parámetros analíticos tales como LOD y LOQ lleguen al mismo nivel que el de las técnicas instrumentales basadas en AAS o ICP-AES. Para ello, se podrían implementar mejoras en la configuración o montaje que permitan conocer y establecer la estabilidad del plasma inducido y se optimice la adquisición de la información espectroscópica. Para estos casos, se recomienda desarrollar metodologías que incluyan la excitación con múltiples pulsos (*v.g.* LIBS de doble pulso), dispensadores de gota del orden de 60-100 µm de diámetro y arreglos ópticos que se ajusten a estos cambios. Para próximos trabajos, el objetivo de investigación se orientará hacia la implementación de mejoras sustanciales del control de las fuentes de error, la sensibilidad y selectividad de la metodología de LIBS.

Igualmente, se pueden plantear modelos de cuantificación basados en calibración multielemental (*v.g.* análisis multivariables, *pattern recognition*) y/o normalización de señales que permitan disminuir los efectos derivados de interferencias químicas y físicas (efecto matriz), y se utilice menor número de muestras para la calibración.

101

## **BIBLIOGRAFÍA**

Aboites, V. 1991. "El Láser", Fondo de cultura económica, S. A. de C. V. México, D.F.

Alsulmi, A. S. 2008. "Water analysis by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)". A thesis submitted for the degree of Master of Science Department of Physics & Astronomy. King Saud University

Arantes, G. G.; Nunes, L. C.; de Souza, P. F.; Krug, F. J.; Alegre, T.C. and Santos, D. 2010. "Evaluation of laser induced breakdown spectrometry for the determination of macro and micronutrients in pharmaceutical tablets", *J. Anal. At. Spectrom.* 25: 803-809

Archontaki, H.A. and Crouch, S.R. 1988. "Evaluation of an isolated droplet sample introduction system for laser-induced breakdown spectroscopy". *Appl. Spectrosc.* 42 (5): 741-746

Arica, D. 2010. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analysis of Metal Aerosols Generated by Pneumatic Nebulization of Aqueous Solutions". A thesis submitted for the degree of Master of Science in Chemistry. İzmir Institute of Technology.

Arthur, J. D.; Bohm, B. and Cornue, D. 2009. "Environmental Considerations of Modern Shale Gas Development". Conference Papers. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 4-7 October 2009* 

Ball, I. 2012. "Produced Water Treatment: Yesterday, Today and Tomorrow", *Oil and Gas Facilities.* 1 (1): 29-30

102

Bundschuh, T.; Yun, J.I. and Knopp, R. 2001. "Determination of size, concentration and elemental composition of colloids with Laser-Induced Breakdown Detection/Spectroscopy (LIBD/S)". *Fresen J. Anal. Chem.* 371 (8): 1063-1069

Burakov, V.; Kiris, V.; Klyachkovskaya, A.; Kozhukh, N. and Raikov, S. 2006. "Application of emission spectrometer with laser sampler to microanalysis of pigments from Hubert Robert's canvas painting", *Microchim. Acta.* 156 (3-4): 337-342

Buzukov, A.A.; Popov, Y.A. and Teslenko, V.S. 1969. "Experimental study of explosion caused by focusing monopulse laser radiation in water". *J Appl. Mech. Tech. Phy.* 10: 17–22

Cáceres, J.O.; Tornero López, J.; Telle, H.H. and González Ureña, A. 2001. "Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy". *Spectrochim. Acta B.* 56 (6): 831-838

Cahoon, E. M. and Almirall, J. R. 2012. "Quantitative analysis of liquids from aerosols and microdrops using laser induced breakdown spectroscopy", *Anal. Chem.* 84: 2239-2244

Calderone, G.; Guillou, C.; Reniero, F. and Naulet, N. 2007. "Helping to authenticate sparkling drinks with  ${}^{13}C/{}^{12}C$  of CO<sub>2</sub> by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry", *Food. Res. Int.* 40 (3): 324-331

Castle, B. 1998. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Instrumentation, and Applications". A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy. University of Florida Charfi, B. and Harith, M.A. 2002. "Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water", *Spectrochim. Acta B.* 57: 1141-1153

Chen, A. 2009. "Green chemistry: using lasers to detect explosives and hazardous waste", Berkeley Lab News Center, http://newscenter.lbl.gov. Página Web consultada en mayo de 2013

Chen, Z.; Li, H.; Zhao, F. and Li, R. 2008. "Ultra-sensitive trace metal analysis of water by laser-induced breakdown spectroscopy after electrical-deposition of the analytes on an aluminium surface". *J Anal. Atom. Spectrom.* 23 (6): 871-875

Collins, A.G. 1975. "Geochemistry of Oilfield Waters", Elsevier Scientific Publishing Company. New York

Cortez, J. and Pasquini, C. 2013. "Ring-Oven Based Preconcentration Technique for Microanalysis: Simultaneous Determination of Na, Fe, and Cu in Fuel Ethanol by Laser Induced Breakdown Spectroscopy" *Anal. Chem.* 85: 1547-1554

Cremers, D.A.; Radziemski, L.J. and Loree, T.R. 1984. "Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark". *Appl. Spectrosc.* 38 (5): 721-729

Cremers, D.A. and Radziemski, L.J. 2006. "Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", Wiley & Sons Ltd. Chichester

Cremers, D.A. and Chinni, R. C. 2009. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy— Capabilities and Limitations", *Appl. Spectrosc. Rev.* <u>44</u> (6): 457-506

De Giacomo, A.; Dell'Aglio, M. and De Pascale, O. 2004. "Single pulse-laser induced breakdown spectroscopy in aqueous solution". *Appl. Phys. A*. 79 (4-6): 1035-1038

104

Derome, D.; Cathelineau, M.; Fabre, C.; Boiron, M.C.; Banks, D.; Lhomme, T. and Cuney, M. 2007. "Paleo-fluid composition determined from individual fluid inclusions by Raman and LIBS: application to mid-proterozoic evaporitic Na–Ca brines (Alligator Rivers Uranium Field, northern territories Australia)". *Chem. Geol.* 237 (3): 240-254

Donaldson, E.C.; Chilingar, G.V. and Yen, T.F. 1985. "Enhanced Oil Recovery: Fundamentals and Analysis", Elsevier Scientific Publishing Company. New York

Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Rice, E.W. and Greenberg, A.E. 2005. "Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater", 21st Edition. Port City Press. Baltimore

Fichet, P.; Mauchien, P.; Wagner, J.F. and Moulin, C. 2001. "Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy". *Anal. Chim. Acta*. 429 (2): 269-278

Fischer, B.T.; Johnsen, H.A.; Buckley, S.G. and Hahn, D.W. 2001. "Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals", *Appl. Spectrosc.* 55 (10): 1312-1319

Fortes, F.J.; Moros, J.; Lucena, P.; Cabalín, L.M. and Laserna, J.J. 2013. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy-Review" *Anal. Chem.* 85: 640-669

Gezeeri, T.; Hamim, A.; Zereik, R.; Hughes, S. and Scheibe, C. 2009. "A High-Resolution Chemostratigraphy Application in Carbonates — A case study in the Cretaceous Mishrif reservoir, Minagish Field, Kuwait" Conference Papers. International Petroleum Technology Conference (IPTC) Qatar, 7-9 December 2009 Giakoumaki, A.; Melessanaki, K. and Anglos, D. 2007. "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects", *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (3): 749-760

Godwal, Y. 2010. "Laser ablation laser induced fluorescence for sensitive detection of heavy metals in water". A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in photonics and plasmas. University of Alberta

Gondal, M.A. and Hussain, T. 2007. "Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy". *Talanta*, 71 (1): 73-80

GraphPad Prism Software. "GraphPad Curve Fitting Guide. Linear Regression with Prism". http://www.graphpad.com/guides/prism/6/curve-fitting/index.htm. Página Web consultada en febrero de 2013

Gruber, J.; Heitz, J.; Strasser, H.; Bäuerle, D. and Ramaseder, N. 2001. "Rapid insitu analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy". *Spectrochim. Acta B.* 56 (6): 685-693

Harmon, R.S.; Remus, J.; McMillan, N.J.; McManus, C.; Collins, L.; Gottfried, J.L.; DeLucia, F.C. and Miziolek, A.W. 2009. "LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals", *Appl. Geochem.* 24 (6): 1125-1141

Huang, J.S.; Ke, C.B. and Lin, K.C. 2004. "Matrix effect on emission/current correlated analysis in laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets". *Spectrochim. Acta B.* 59 (3): 321-326

Ito, Y.; Ueki, O. and Nakamura, S. 1995. "Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy". *Anal. Chim. Acta*. 299 (3): 401-405

Kim, G.; Kwak, J.; Choi, J. and Park, K. 2012. "Detection of nutrient elements and contamination by pesticides in spinach and rice samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)", *J. Agric. Food Chem.* 60: 718-724

Klein, C. and Hurlbut, C.S. 1997. "Manual de Mineralogía" Cuarta edición, Editorial Reverté S.A. Barcelona

Knopp, R.; Scherbaum, F.J. and Kim, J.I. 1996. "Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions". *Fresen. J. Anal. Chem.* 355 (1): 16-20

Koel, M. and Kaljurand, M. 2006. "Application of the principles of green chemistry in analytical chemistry", *Pure Appl. Chem.* 78 (11): 1993-2002

Krull, U.J. and Thompson, M. 2003. "Encyclopedia of Physical Science and Technology — Analytical Chemistry", Third Edition. Academic Press. Toronto

Lo, K.M. and Cheung, N.H. 2002. "ArF Laser-induced plasma spectroscopy for part-per-billion analysis of metal ions in aqueous solutions". *Appl. Spectrosc.* 56 (6): 682-688

Michel, A. P.M. and Chave, A. D. 2007. "Analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra: The case for extreme value statistics", *Spectrochim. Acta B.* 62 (12): 1370-1378

Michel, A.P.; Lawrence-Snyder, M.; Angel, S.M. and Chave, A.D. 2007. "Laserinduced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters". *Applied optics*, 46 (13): 2507-2515

Miziolek, A.; Palleschi, V. and Schechter, I. 2006. "Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Fundamentals and Applications", Cambridge University Press. New York

Mullen, C.; Irwin, A.; Pond, B.V.; Huestis, D.L.; Coggiola, M.J. and Oser, H. 2006. "Detection of Explosives and Explosives-Related Compounds by Single Photon Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* 78 (11): 3807– 3814

Noll, R.; Bette, H.; Brysch, A.; Kraushaar, M.; Mönch, I.; Peter, L. and Sturm, V. 2001. "Laser-induced breakdown spectrometry — applications for production control and quality assurance in the steel industry", *Spectrochim. Acta B.* 56 (6): 637-649

Noll, R. and Begemann, C.F. 2006. "Stand-Off Detection of Suicide Bombers and Mobile Subjects" Cap. 12, "Stand-Off Detection of Surface Contaminations with Explosives Residues Using Laser-Spectroscopic Methods", Springer. Dordrecht

Noll, R. 2012. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", Springer-Verlag. Berlin Heidelberg

Oh, S.Y.; Yueh, F.Y.; Singh, J.P.; Herman, C.C. and Zeigler, K. 2009. "Preliminary evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for slurry samples". *Spectrochim. Acta B.* 64(1):113-118

Ostroff, A.G. 1979. "Introduccion to Oilfield Water Technology", National Association of Corrosion Engineers. Houston

Pardede, M.; Kurniawan, H.; Tjia, M.O.; Ikezawa, K.; Maruyama, T. and Kagawa, K. 2001. "Spectrochemical analysis of metal elements electrodeposited from water samples by laser-induced shock wave plasma spectroscopy". *Appl. Spectrosc.* 55 (9): 1229-1236

Parigger, C. and Lewis, J.W.L. 1993. "Measurements of sodium chloride concentration in water droplets using laser-induced plasma spectroscopy". *Appl. Phys. Comm.* 12 (1): 163-173

Pasquini, C.; Cortez, J.; Silva, L.M.C. and Gonzaga, F.B. 2007. "Laser Induced Breakdown Spectroscopy", *J.Braz. Chem. Soc.* 18 (3): 463-512

Pérez, E. 2003. "Caracterización de pulsos de luz láser ultracortos". Proyecto Final de Carrera. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Telecomunicació de Barcelona. Institut de Ciències Fotòniques. Universitat Politècnica de Catalunya

Pierce, W. and Christian, S. M. 2005. "Portable LIBS instrumentation can identify trace levels of environmental pollutants", *Photonik international.* 92-94

Poulain, D.E. 1993. "Laser-induced breakdown spectroscopy of liquid aerosols and droplet salt concentration measurements". A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy. University of Nebraska

Radziemski, L.J.; Loree, T.R.; Cremers, D.A. and Hoffman, N.M. 1983. "Timeresolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols". *Anal. Chem.* 55 (8): 1246-1252 Rai, N.K.; Rai, A.K.; Kumar, A. and Thakur, S.N. 2008. "Detection sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy for Cr II in liquid samples". *Appl. Optic.* 47: G105–G111

Rakovský, J.; Musset, O.; Buoncristiani, J.F.; Bichet, V.; Monna, F.; Neige, P. and Veis, P. 2012. "Testing a portable laser-induced breakdown spectroscopy system on geological samples". *Spectrochim. Acta B.* 74-75: 57-65

Rassenfoss, S. 2012. "Water & Data & Wells | Three keys to E&P's future", *J. Petrol. Technol.* 64 (2): 34-36

Recommended Practice for Analysis of Oilfield Waters, API RP 45. 1998. *American Petroleum Institute* 

Register, J.K. 2006. "Mechanisms of enhancement in dual pulse laser induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution", A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry and Biochemistry. University of South Carolina

Runge, E.F.; Bonfiglio, S. and Bryan, F.R. 1966. "Spectrochemical analysis of molten metal using a pulsed laser source", *Spectrochim. Acta B.* 22 (9): 1678-1680

Russo, R.E.; Mao, X. and Mao, S.S. 2002. "The Physics of Laser Ablation in Microchemical Analysis", *Anal. Chem.* 74 (3): 70 A-77 A

Samek, O.; Beddows, D.C.; Kaiser, J.; Kukhlevsky, S.V.; Liska, M.; Telle, H.H. and Young, J. 2000. "Application of laser-induced breakdown spectroscopy to *in situ* analysis of liquid samples". *Opt. Eng.* 39 (8): 2248–2262
Samek, O.; Telle, H.H. and Beddows, D.C.S. 2001. "Laser-induced breakdown spectroscopy: a tool for real-time, *in vitro* and *in vivo* identification of carious teeth" *BMC Oral Health*. 1: 1

Sarkar, A.; Aggarwal, S.K. and Alamelu, D. 2010. "Laser induced breakdown spectroscopy for rapid identification of different types of paper for forensic application", *Anal. Methods.* 2: 32-36

Schlumberger, *Glossary*. http://www.glossary.oilfield.slb.com. Página Web consultada el 11 de marzo de 2011

Schmidt, N.E. and Goode, S.R. 2002. "Analysis of aqueous solutions by laserinduced breakdown spectroscopy of ion exchange membranes". *Appl. Spectrosc.* 56 (3): 370-374

Schriever, C. and Wehrspohn, R. 2012. "Photonics: Stretching silicon's potential", *Nat Mater.* 11: 96-97

Silfvast, W.T. 2003. "Laser Fundamentals" Second edition, Cambridge University Press. Cambridge

Singh, J.P. and Thakur, S.N. 2007. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy" Elsevier Scientific Publishing, Oxford

Spectra-Physics. 2001 "User's Manual Quanta-Ray INDI Pulsed Nd: YAG Laser"

Tawfik Y.M., W. 2006. "Quantitative elemental analysis of seawater by laser induced breakdown spectroscopy". *IJPAP*. 2 (1): 11-21

Tawfik Y.M., W. 2007. "Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) identification of seawater salinity". *Opt. Appl.* 37 (1-2): 5-19

Taylor-Perry, A. 2012. "Development and validation of laser-induced breakdown spectroscopy methods for the analysis of aqueous solutions" A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry and Biochemistry. University of South Carolina

Telle, H.H.; Gonzalez, A. and Donovan, R.J. 2007. "Laser Chemistry Spectroscopy, Dymamics and Applications", Jhon Wiley & Sons. Chichester

Teslenko, V.S. 1977. "Investigation of photoacoustic and photohydrodynamic parameters of laser breakdown in liquids". *Sov. J. Quant. Electro.* 7: 981–984

Thys, M. and Desmet, E. 2011. "Laser Beams: Theory, Properties and Applications", Nova Science Publishers, Inc. New York

Tong, T.; Li, J. and Longtin, J.P. 2004. "Real-Time Control of Ultrafast Laser Micromachining by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", *Appl. Opt.* 43: 1971-1980

Torres, F.A. 2010. "Estudio de soluciones acuosas nebulizadas por espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS)". Tesis de pregrado. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander

Tréguier, E.; d'Uston, C.; Pinet, P.C.; Berger, G.; Toplis, M.J.; McCoy, T.J.; Gellert, R. and Brückner, J. 2008. "Overview of Mars surface geochemical diversity through Alpha Particle X-Ray Spectrometer data multidimensional analysis: First attempt at modeling rock alteration" *J. Geophys. Res.* 113 (E12): S34

Vander W., R.L.; Ticich, T.M.; West, J.R. and Householder, P.A. 1999. "Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy". *Appl. Spectrosc.* 53 (10): 1226-1236

Vander W., R.L.; Ticich, T.M. and West, J.R. 2004. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Trace Metals". *NASA/CR*—2004-212980. Disponible electrónicamente en: http://gltrs.grc.nasa.gov

Villabona, J.P. 2006 "Estudio elemental en líquidos por espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)". Tesis de pregrado. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander

Wachter, J.R. and Cremers, D.A. 1987. "Determination of uranium in solution using laser-induced breakdown spectroscopy". *Appl. Spectrosc.* 41 (6): 1042-1048

Wainner, R.T.; Harmon, R.S.; Miziolek, A.W.; McNesby, K.L. and French, P.D. 2001. "Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments", *Spectrochim. Acta B.* 56: 777-793

Wiggenhauser, H.; Schaurich, D. and Wilsch, G. 1998. "LIBS for non-destructive testing of element distributions on surfaces", *NDT&E Int.* 31 (4): 307-313

Williams, S.C. 2009. "A study of aqueous based sample surfaces via laser induced breakdown spectroscopy". A thesis submitted for the degree of Master of Science in Chemistry. University of South Carolina

Yueh, F.Y.; Sharma, R.C.; Singh, J.P.; Zhang, H. and Spencer, W.A. 2002. "Evaluation of the potential of laser-induced breakdown spectroscopy for detection of trace element in liquid". *J. Air Waste Manage.* 52 (11): 1307-1315 Yun, J.I.; Klenze, R. and Kim, J.I. 2002. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt Simulants. Part II: Analyses of Molten Glass Samples". *Appl. Spectrosc.* 56 (7): 852-858

### ANEXOS

## A.3.1. Montaje LIBS

### A.3.1.1. Pruebas preliminares

Para establecer la calidad de adquisición de espectros de acuerdo con la configuración de dispensación de la muestra (**Figura A.3.1**), se efectuaron pruebas de repetibilidad observando la intensidad de los picos de la señal de Na *I* (589.0 y 589.6 [nm]) en modo de adquisición acumulativo (30 disparos), con una solución referencia de Na<sup>+</sup> de 500 [mg·L<sup>-1</sup>]. Los resultados se muestran en la **Tabla A.3.1**.



Figura A.3.1. Pruebas de dispensación de las muestras líquidas acuosas

Tabla A.3.1. Resultados de pruebas preliminares de dispensación de muestras líquidas acuosas

	Pruebas preliminares		
	Aorógrafo	Punta micr	opipeteador
	Aerograio	Modo chorro	Modo goteo
Acumulación de espectros	Si	Si	Si
Porcentaje de acumulación	< 50%	~ 80%	> 80%

Debido a que la operación con el aerógrafo ofrecía resultados irreproducibles, se comparó la repetibilidad de la medición de áreas de la señal Na *I*, solo entre el modo de dispensación de chorro y goteo. Se efectuó una serie de mediciones por triplicado conservando las mismas condiciones experimentales del anterior ensayo. Los resultados se muestran en la **Figura A.3.2** y **Tabla A.3.2** 





	Pruebas preliminares	
	Punta micropipeteador	
Señal Na <i>I</i>	Modo chorro	Modo goteo
%RSD Área pico 589.0 [nm]	25.1	9.5
%RSD Área pico 589.6 [nm]	28.5	16.4
% RSD Suma de áreas	24.8	11.2

Tabla A.3.2. Resultados de repetibilidad de medición de áreas

De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó el sistema de goteo con puntas de micropipeteador como mecanismo de manipulación y soporte de la muestra para el desarrollo de la metodología de cuantificación basada en LIBS.

#### A.3.1.2. Selección de parámetros de operación del ICCD

La definición de los parámetros de  $t_d$  y  $t_b$  se basó en pruebas realizadas por triplicado bajo las condiciones experimentales descritas en el anterior numeral pero, en este caso, variando la magnitud de  $t_d$  durante los experimentos. La **Figura A.3.3** y la **Figura A.3.4** muestran los resultados hallados para el caso del sodio en la señal Na *I*.

El valor  $t_d$  seleccionado (y posteriormente el de  $t_b$ ) correspondió a aquel tiempo en la vida del plasma que conserva la mayor intensidad del pico de emisión del sodio sin verse afectado por la interferencia espectral del ruido de fondo. De este modo, los resultados de la medición de áreas de la señal de emisión manifiestan menor variabilidad. Así, se replicó la prueba con el resto de elementos en búsqueda de la condición temporal en la que se puede hallar la mayor cantidad posible de información espectroscópica útil con la que se puede relacionar la concentración del analito.

Figura A.3.3. Comparación de espectros con diferentes valores de t<sub>d</sub> referenciados en la señal Na I



**Figura A.3.4.** Comparación de repetibilidad de mediciones de área en función de  $t_d$  (barras de error: desviación estándar)



### A.4.1. Calibración

A continuación se incluyen los resultados de las pruebas estadísticas de confirmación de la SLR.

# A.4.1.1. Sodio (Na<sup>+</sup>)

Is slope significantly non-zero?	
F	533.5
P value	< 0.0001
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	1
Points below line	3
Number of runs	3
P value (runs test)	1
Deviation from linearity	Not Significant

Tabla A.4.1. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie demediciones de Na<sup>+</sup> (primer rango)

**Tabla A.4.2.** Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Na<sup>+</sup> (segundo rango)

Is slope significantly non-zero?	
F	1774
P value	< 0.0001
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	2
Points below line	3
Number of runs	5
P value (runs test)	1
Deviation from linearity	Not Significant

Figura A.4.1. Gráfica de residuales de SLR de Na<sup>+</sup>. Primer rango



Figura A.4.2. Gráfica de residuales de SLR de Na<sup>+</sup>. Segundo rango



120

# A.4.1.2. Potasio (K<sup>+</sup>)

**Tabla A.4.3.** Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie demediciones de K $^{+}$ 

Is slope significantly non-zero?	
F	8244
P value	< 0.0001
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	4
Points below line	4
Number of runs	4
P value (runs test)	0.3714
Deviation from linearity	Not Significant

Figura A.4.3. Gráfica de residuales de SLR de K<sup>+</sup>



# A.4.1.3. Magnesio (Mg<sup>+2</sup>)

Is slope significantly non-zero?	
F	1229
P value	< 0.0001
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	6
Points below line	8
Number of runs	5
P value (runs test)	0.0862
Deviation from linearity	Not Significant

**Tabla A.4.4.** Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Mg<sup>+2</sup>

Figura A.4.4. Gráfica de residuales de SLR de Mg<sup>+2</sup>



# A.4.1.4. Calcio (Ca<sup>+2</sup>)

Tabla A.4.5. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la ser	rie de
mediciones de Ca <sup>+2</sup>	

Is slope significantly non-zero?	
F	1306
P value	< 0.0001
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	3
Points below line	6
Number of runs	3
P value (runs test)	0.1071
Deviation from linearity	Not Significant

Figura A.4.5. Gráfica de residuales de SLR de Ca<sup>+2</sup>



# A.4.1.5. Bario (Ba<sup>+2</sup>)

Is slope significantly non-zero?	
F	3141
P value	< 0.0001
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	6
Points below line	5
Number of runs	5
P value (runs test)	0.2619
Deviation from linearity	Not Significant

**Tabla A.4.6.** Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Ba<sup>+2</sup>

Figura A.4.6. Gráfica de residuales de SLR de Ba<sup>+2</sup>



### Residuales de regresión lineal Ba<sup>+2</sup>

#### A.4.2. Verificación

## A.4.2.1. Solución referencia de verificación 1

 Tabla A.4.7. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR de la mezcla referencia

 de verificación 1

Is slope significantly non-zero?	
F	274.5
P value	0.0005
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	4
Points below line	1
Number of runs	3
P value (runs test)	1
Deviation from linearity	Not Significant

Figura A.4.7. Gráfica de residuales de SLR de cuantificación de mezcla referencia de verificación 1



Residuales de SLR predicción vs. referencia

## A.4.2.2. Solución referencia de verificación 2

 Tabla A.4.8. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR de la mezcla referencia

 de verificación 2

Is slope significantly non-zero?	
F	4448
P value	< 0.0001
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	3
Points below line	2
Number of runs	4
P value (runs test)	0.9
Deviation from linearity	Not Significant

Figura A.4.8. Gráfica de residuales de SLR de cuantificación de mezcla referencia de verificación 2



Residuales de SLR predicción vs. referencia