

**ESTUDIO DE SOLUCIONES ACUOSAS NEBULIZADAS POR
ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS).**

FELIPE ANTONIO TORRES ALMANZA.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

**ESTUDIO DE SOLUCIONES ACUOSAS NEBULIZADAS POR
ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS).**

FELIPE ANTONIO TORRES ALMANZA.

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de
QUÍMICO

Director:

ENRIQUE MEJÍA OSPINO.

Dr. Ciencias Químicas.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

“A mi mama, Ana Almanza, por brindarme el apoyo económico, emocional y espiritual en mi realización como persona y profesional.”

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco muy especialmente a:

DIOS.

Mi mama **Ana Almanza** y mi hermana **Yoverlis Torres Almanza** por su amor, comprensión y guía

Dr. **Enrique Mejía Ospino**, por sus enseñanzas, apoyo y paciencia en la realización de este proyecto.

Profesor **Rafael Cabanzo Hernández**, por sus sabios consejos espectroscópicos y a mis compañeros del laboratorio de Espectroscopía Atómica y molecular.

A **José Ángel, Anita Rincón, Blas Tapia; Lucely Lorduy, Ronald Berrio, Tatiana Cuadros; Gustavo Valdelamar y Juan José Tovar**, amigos por y para siempre.

Doña Elsa y su Hijo **Cristian Bossa**, por sus incansables oraciones.

Evelia Ojeda por darle verdadero sentido y razón a este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEÓRICO.	18
1.1. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA.	18
1.1.1. Generalidades	18
1.1.2. Componentes De Un Equipo AES	19
1.1.3. Espectro De Emisión.	23
1.2. ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER [1] (LIBS)	24
1.2.1. Generalidades	24
1.2.2. Historia (El Descubrimiento De LIBS).	25
1.2.3. Fenomenología Del Plasma LIBS	26
1.2.4. Componentes De Un Montaje LIBS	28
2. ESTADO DEL ARTE.	40
3. DISEÑO METODOLÓGICO.	47
3.1. CONSTRUCCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL.	48
3.1.1. Sistema De Nebulización	48
3.1.2. Sistema De Excitación	49
3.1.3. Sistema De Enfoque Y Recolección	49
3.1.4. Sistema De Dispersión (Spectrómetro) Y Detección.	49
3.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	50
3.3. TOMA DE ESPECTROS Y TRATAMIENTO DE DATOS.	51
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	53

4.1. CALIBRACIÓN DE LA BOMBA PRISTALTICA Y DETERMINACIÓN DE FLUJO DE INYECCIÓN DE MUESTRA.	53
4.2. RESULTADOS DE EXPERIMENTOS EN AIRE.	54
4.3. RESULTADOS DE EXPERIMENTOS EN ARGÓN.	61
4.4. CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA-	64
4.4.1. Equilibrio Termodinámico Local	64
4.5. COMPARACIÓN ENTRE EXPERIMENTO EN AIRE Y ARGÓN	67
5. CONCLUSIONES	69
6. RECOMENDACIONES	70
7. BIBLIOGRAFÍA	71
8. ANEXOS.	75

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Espectros de emisiones de líneas de elementos.	18
Figura 2. Esquema de los componentes básicos de un arreglo de espectroscopía atómica de emisión.	19
Figura 3. Fuentes en espectroscopía atómica. (A): arco; (B): chispa; (C): llama; (D): fuente de plasma; (E): descargas a baja presión; (F) furnace; (G): láser [21].	20
Figura 4. Dos tipos de monocromadores: (a) monocromador de red de Czerny-Tuner y (b) monocromador de prisma de Bunsen (En ambos casos $\lambda_1 > \lambda_2$) [17].	22
Figura 5. Esquema de un espectro de emisión.	23
Figura 6. Períodos de tiempo importantes después de la formación de plasma durante el cual las emisiones de diferentes especies son predominantes. El cuadro representa el tiempo durante el cual la luz del plasma es monitoreado utilizando un detector. Aquí t_d es el tiempo de retardo y t_b el ancho temporal de observación [1].	28
Figura 7: Diagrama de un arreglo típico de LIBS de laboratorio. Aquí: L: Láser, M: espejo reflector, LP: pulso láser, CL: Lentes, T: Objetivo, FOC: cable de fibra óptica, S: espectrómetro, AD: detector, GE: convertidor electrónico y C: Computador [1].	29
Figura 8. Representación esquemática de una fuente de láser típica [17].	31
Figura 9. Diagramas de niveles de energía para dos tipos de sistemas láser.	33
Figura 10. Diagrama de niveles de energía de Nd^{3+} , (a) libre, (b) Ligado a las interacciones de un campo cristal [4].	35
Figura 11. Sección transversal de un detector de CTD en la modalidad de integración de la carga. El hueco positivo producido por el fotón $h\nu$ se recoge bajo el electrodo negativo [17].	36

Figura 12. Dispositivo de acoplamiento de carga en serie: (a) Disposición de 512 x 329 pixeles y (b) esquema que muestra cuatro de los detectores individuales [17]	38
Figura 13. Arreglos LIBS para el análisis de matrices líquidas estáticas. Enfoque directo del láser en: a) la superficie, b) interior del volumen (seno del líquido) [1].	40
Figura 14. Esquemas de LIBS para el análisis de líquidos. a) Flujo laminar vertical (Chorro), b) Flujo laminar horizontal [14].	42
Figura 15. Arreglo de LIBS para el análisis de líquidos por nebulización por electroespray [9].	43
Figura 16. Arreglo de LIBS de doble pulso. Nd:YAG 1, Nd:YAG 2,=l áseres; DG = generador delay:45 PM= espejo poralizado; IL =lente de imagen: FL1, FL2= lentes de enfoque: SP= espectrómetro;ICCD=intensified charge-couple device; PD= fotodiodo; OSC= osciloscopio; PC= computador personal;S= muestra; TS eje de transición.[13]	45
Figura 17. Esquema de la metodología	47
Figura 18. Diseño del montaje de medición.	48
Figura 19. Diagrama de flujo de la toma de espectros y tratamiento de datos.	52
Figura 20. (a) Espectro de solución de sodio de 60 ppm inyectada a un flujo de 0,047 mL/s, (b) Curva área Na (589,0) Vs Flujo de inyección.	54
Figura 21. Espectro de una solución acuosa de sodio (Na) de 60 ppm. Gas aspensor aire.	55
Figura 22. Curvas de concentración del sodio. Rango de concentraciones (a): 10-1000 ppm, (b):10-60 ppm. Gas aspensor aire.	55
Figura 23. Espectro de una solución acuosa de Mg de 60 ppm. Gas aspensor aire	56
Figura 24. Curvas de concentración del magnesio. Rango de concentraciones (a): 10-1000 ppm, (b):10-60 ppm. Gas aspensor aire.	56

Figura 25. Espectro de una solución acuosa del K de 50 ppm. Gas aspersor aire.	57
Figura 26. Curvas de concentración del potasio. Rango de concentraciones (a): 10-1000 ppm, (b):10-60 ppm. Gas aspersor aire.	57
Figura 27. Espectro de una solución acuosa de calcio de 120 ppm. Gas aspersor aire.	58
Figura 28. Curvas de concentración del calcio. Rango de concentraciones (a): 10-1000 ppm, (b):10-60 ppm. Gas aspersor aire.	58
Figura 29. Espectro de una solución acuosa de aluminio de 1000 ppm. Gas aspersor aire.	59
Figura 30. Curvas de concentración del Aluminio. Rango de concentraciones (a): 250-1000 ppm, (b):250-1000 ppm. Gas aspersor aire.	59
Figura 31. (a) Espectro de una solución acuosa de potasio de 20 ppm. (b) Curva de concentración de potasio en atmósfera de argón, rango de concentraciones 5-20 ppm	61
Figura 32. (a) Espectro de una solución acuosa de Magnesio de 15 ppm. (b) Curva de concentración de Magnesio en atmosfera de argón, rango de concentraciones 2-20 ppm.	62
Figura 33. Espectro de las líneas del hidrógeno, a) H_{β} y b) H_{α} .	66
Figura 34. Comparación de las líneas de K de una solución de 20 ppm en experimento LIBS con aire y con argón.	67
Figura 35. Comparación de las líneas de Mg de una solución de 20 ppm en experimento con LIBS empleando primero aire después argón.	67
Figura 36. Comparación de los límites de detección obtenidos en aire y argón para K Y Mg.	68

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Valores de las concentraciones utilizadas.	50
Tabla 2. Calibración de los rótulos de la bomba peristáltica.	53
Tabla 3. Resumen de los resultados de los análisis LIBS de metales en soluciones acuosa utilizando aire en el sistema a de nebulización.	60
Tabla 4. Resumen de los resultados de los análisis de soluciones acuosas de K Mg por LIBS utilizando argón en el sistema a de nebulización.	63
Tabla 5. Datos espectroscópicos de H_{α} y H_{β} [5].	66

LISTA DE FIGURAS EN ANEXOS

	Pág.
Figura A1. Espectros de Na de una solución de 20 ppm, utilizando argón en el sistema de nebulización. No se restó el blanco	75
Figura A2. Comparación de las líneas de Na de una solución de 20 ppm, obtenidas en argón y en aire.	75
Figura A3. Espectros de una solución de Mg de 50 ppm. No se restó el blanco. Gas aspersor aire.	76
Figura A4. Espectros de una solución de Mg de 50 ppm. Se restó el blanco. Gas aspersor aire.	76
Figura A5. Espectros de una solución de K de 60 ppm. No se restó el blanco. Gas aspersor aire.	77
Figura A6. Espectros de una solución de K de 60 ppm. Se restó el blanco. Gas aspersor aire.	77

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE SOLUCIONES ACUOSAS NEBULIZADAS POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS)*.

AUTOR: FELIPE ANTONIO TORRES ALMANZA.**

PALABRAS CLAVES: LIBS, Espectrómetro, Nebulización, CCD.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se diseñó y construyó un montaje con el fin de aplicar la técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) en el análisis de metales (Na, K, Mg, Ca y Al) en soluciones acuosas. Las soluciones fueron preparadas a partir de sales puras (Merck) de CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 y Na_2SO_4 , disolviendo los pesos correspondientes de las sales en volúmenes conocidos de agua destilada grado HPLC.

El montaje incorporó como sistema de excitación un láser pulsado de Nd: YAG (532 nm, 10Hz), un espectrómetro (Digikrôm DK 480, Spectral Products) con montaje óptico tipo Czerny-Turner acoplado a una cámara CCD como sistema de detección y por último, un sistema de nebulización neumática de aire para la generación de microgotas o spray de las soluciones. En general, con este arreglo se pudo demostrar que la nebulización, al prevenir el "splashing", posibilita la creación de un plasma con buenas características analíticas, al obtener, para los metales sensibles (Na, K, Mg Y Ca), señales bastante repetibles, resueltas e intensas, con valores de límites de detección que oscilaron entre 0,1-1.5-ppm y valores de desviación estándar relativa (RSD) para las señales de aproximadamente 2-10%. De igual forma, se realizaron pruebas utilizando Argón en el sistema de nebulización obteniendo, en general, señales más intensas y límites de detección más bajos que al utilizar aire. Sin embargo, dichos beneficios no compensan el costo que implica utilizar argón en el sistema de nebulización.

* Tesis de grado.

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Mejía Ospino.

SUMMARY

TITTLE: ESTUDY OF NEBULISER AQUEOUS SOLUTION BY LÁSER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)*.

AUTHOR: FELIPE ANTONIO TORRES ALMANZA **.

KEYWORD: LIBS, Spectrometer, Nebulization, CCD.

DESCRIPTION:

It was designed and built an assembly to apply LIBS technique (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) in the analysis of metals (Na, K, Mg, Ca and Al) in aqueous solutions. The solutions were prepared from pure salts (Merck) of CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 and Na_2SO_4 , dissolving the corresponding weights of salts in known volumes of HPLC grade distilled water.

The LIBS set-up incorporated as system excitation a pulsed láser of Nd: YAG (532 nm, 10Hz), a spectrometer (Digikrôm DK 480, Spectral Products) with optical assembly type Czerny-Turner coupled to a CCD camera as detection system and finally an air pneumatic nebulization system for the generation of droplets or spray solutions. In general, this arrangement demonstrated that the spray, to prevent "splashing", enables the creation of a plasma with good analytical characteristics, to obtain for sensitive metals (Na, K, Mg and Ca), repeatable, define and strong signals, with values of detection limits ranging from 0,1 to 1.5-ppm and values of relative standard deviation (RSD) about 2-10%. Similarly tests, were performed using Argon in nebulizer system obtaining in general, stronger signals and lower detection limits than when using air, however, these benefits do not outweigh the cost of using Argon in the system nebulization.

* Thesis of degree.

** Industrial University of Santander, Science College, Department of Chemistry, Director: Mejía Ospino.

INTRODUCCIÓN

Hoy por hoy, el análisis elemental se utiliza en diferentes sectores industriales como la agroquímica, la industria minera, la farmacia, industria del petróleo, forense, industria de metales etc [1, 23]. Son varias las técnicas instrumentales ya establecidas empleadas en el análisis elemental, entre las que se destacan absorción atómica (AAS) y espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) [1]. Láser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) o espectroscopía de plasma inducida por láser constituye una técnica emergente para el análisis elemental que, en comparación con las anteriores, tiene la ventaja de presentar una instrumentación relativamente sencilla, además de necesitar, escasa o nula preparación de las muestras [9, 24]. Esta técnica se basa en el empleo de un láser para la generación de un plasma, cuya luz emitida, es analizada para la determinación de los elementos que componen las muestras. La espectroscopía de plasma inducida por láser presenta alta reproducibilidad y sensibilidad en matrices sólidas y gaseosas, con lo que se ha empleado en diferentes aplicaciones como son la determinación de metales en suelos, la identificación de elementos trazas en sangre y tejidos [24], detección de la composición elemental de macropartículas en la atmósfera (aerosoles, nubes, y materiales tóxicos), control de procesos industriales, detección de residuos de explosivos, exploración planetaria, estudio del patrimonio cultural [25, 26, 27], identificación de contaminante biológicos y químicos etc. Sin embargo, LIBS presenta serias dificultades al ser utilizada para el análisis de matrices líquidas [23]. La razón, es que no hay buena generación del plasma, y por consiguiente, baja reproducibilidad y sensibilidad en los análisis.

Hay un interés en la comunidad científica, en el campo de la espectroscopía, de desarrollar la técnica LIBS para el análisis de matrices líquida, por que a diferencia de las técnicas espectroscópicas ya establecidas (AAS, ICP- AES, ICP-MS), esta, principalmente, permitiría el análisis multielemental *in situ*, con escasa o nula

preparación de la muestra. Esto además de disminuir los tiempos y costos de análisis tendría inmediatas aplicaciones en control ambiental, forense, seguridad, etc. Por tal razón, han sido numerosas e ingeniosas las propuestas de los laboratorios para mejorar el desempeño analítico de LIBS en matrices líquidas. Estas incluyen sistemas de nebulizaciones, configuraciones de doble pulso, sistema de preconcentrado, etc.

En este trabajo introducimos un arreglo nuevo para el análisis de soluciones acuosas por espectroscopía de plasma inducida por láser. Dicho arreglo, empleó un sistema de nebulización neumática para la generación de micro gotas previa la interacción con el láser. Se analizaron soluciones acuosas de Ca, Mg, Al, K y Na, utilizando el aire como gas aspersionador. Los valores de los límites de detección (LODs) obtenidos para los metales sensibles (Ca, Mg, K y Na) fueron en general del orden de las décimas de ppm (0,1-1,5), y los valores RSD (Desviación estándar relativa) para las señales oscilaron entre 2-10%.

En conclusión, en este trabajo se pudo demostrar la posibilidad de la creación de un montaje LIBS que incorpora un sistema de nebulización neumática para el análisis de soluciones acuosas, ya que efectivamente la nebulización posibilita la creación de un plasma con buenas características analíticas, al obtener, para los metales sensibles (Na, K, Mg Y Ca), señales bastantes repetibles, resueltas e intensas.

Cabe mencionar, que al emplear argón como gas aspersionador se obtuvieron señales más intensas y valores de LOD más bajos. Sin embargo, dichas mejoras no compensan el costo que implica utilizar argón en el sistema de nebulización.

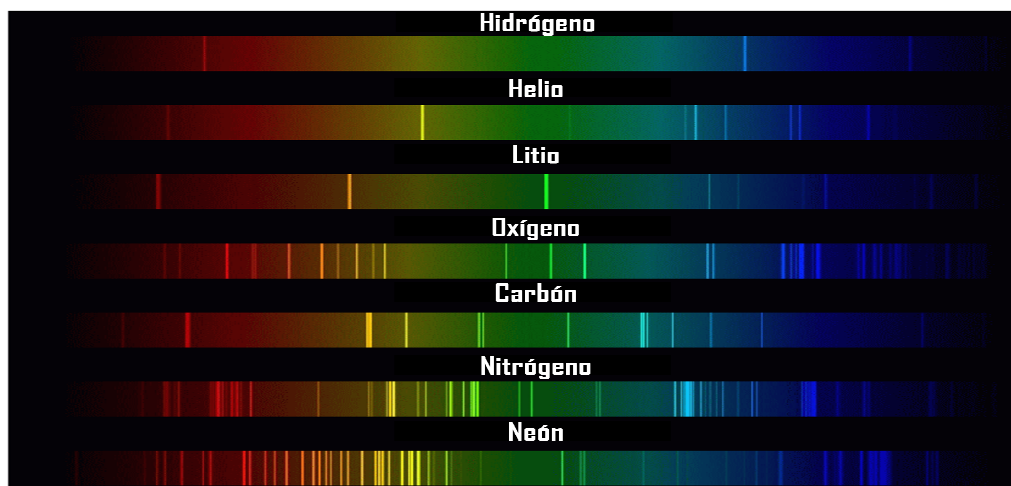
1. MARCO TEÓRICO.

1.1. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA.

1.1.1. Generalidades

El objetivo de la espectroscopía de emisión atómica (AES) es la determinación cualitativa y cuantitativa de los átomos presentes en los materiales a partir del análisis de la radiación procedente de ellos cuando estos son previamente excitados en una fuente a altas temperaturas. Esta técnica se fundamenta en que cada átomo de un elemento en particular tienen un espectro de emisión característico que consiste en un conjunto de líneas las cuales constituyen la huella digital del elemento [19].

Figura 1. Espectros de emisiones de líneas de elementos.



Fuente: <http://www.astrocosmo.cl/imagenex/atomspec.jpg>

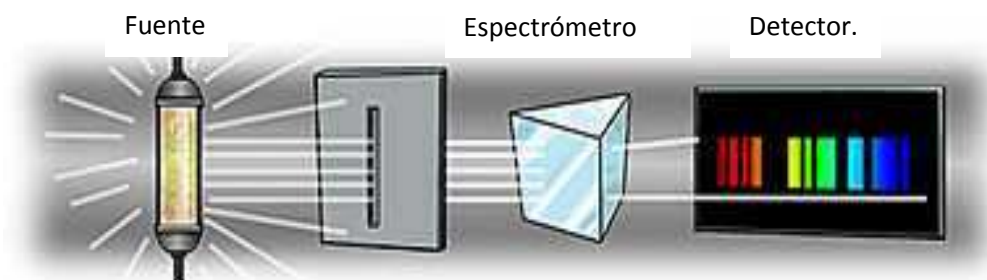
Para analizar una muestra por AES, esta tiene que ser atomizada, es decir, atravesar una serie de etapas o cambios desde su condición original y pasar a átomos e iones libres en estado excitado. Las líneas entonces se originan cuando

estos átomos en estado excitado, al relajarse, emiten radiación correspondiente a las transiciones de sus electrones externos cuando pasan de niveles mayores a niveles menores de energía.

1.1.2. Componentes De Un Equipo AES

Los componentes básicos de un equipo AES para realizar análisis elemental incluyen una fuente donde se lleva a cabo la atomización, un sistema de dispersión o espectrómetro que permite separar las longitudes de onda de la radiación proveniente de la fuente, y un sistema de detección que permite medir la intensidades de las líneas.

Figura 2. Esquema de los componentes básicos de un arreglo de espectroscopía atómica de emisión.

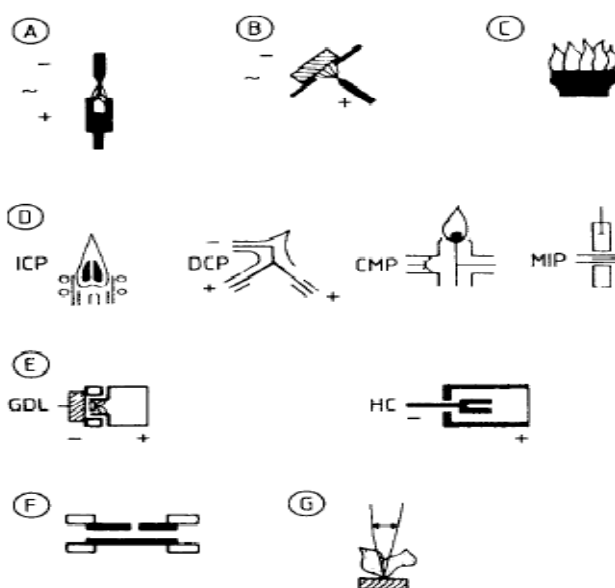


Fuente: http://pe.kalipedia.com/kalipediamedia/cienciasnaturales/media/200709/24/fisicayquimica/20070924klpcnafyq_12.Ees.SCO.png

1.1.2.1. Fuentes. Las fuentes son dispositivos diseñados para calentar en orden de miles de kelvin la muestra y causar su descomposición hasta obtener átomos e iones libres en estado electrónico excitado. Para tal fin, en la espectroscopía atómica de emisión se han desarrollado distintos tipos de fuentes que emplean diferentes principios físicos para atomizar las muestras, Así están, llamas, arco y chispa, antorchas de plasmas, microondas, láseres. Para cada una de estas

fuentes se obtienen diferentes temperaturas y con ello diferencias en la eficiencia de la atomización y características espectrales.

Figura 3. Fuentes en espectroscopía atómica. (A): arco; (B): chispa; (C): llama; (D): fuente de plasma; (E): descargas a baja presión; (F) furnace; (G): láser [21].



1.1.2.1.1. Fuentes De Plasma. Gases parcialmente ionizados se suelen llamar plasmas. Contienen no solo moléculas, radicales y átomos, sino también iones y electrones libres.

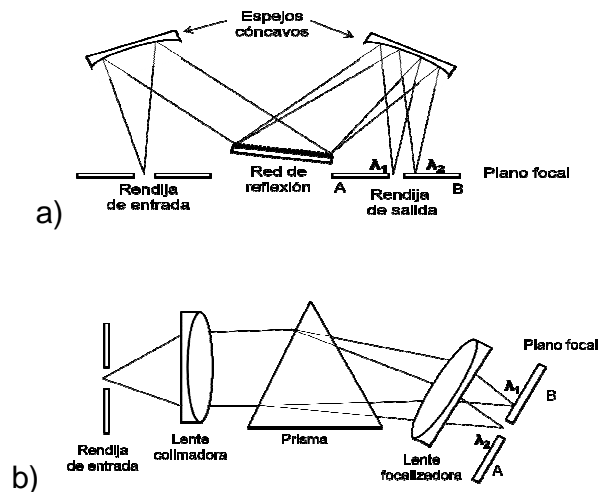
Para llevar la muestra a un estado plasma, esta tiene que ser fuertemente energizada por medios como descargas eléctricas, radiación o inclusive mediante un segundo plasma. Dependiendo del medio utilizado para crear el plasma se obtienen diferentes técnicas de espectroscopía de emisión de plasmas, Así, las descargas eléctricas incluyen las técnicas de arco y chispa, La utilización de radiación electromagnética incluyen técnicas como la espectroscopía de plasma

inducida por microonda (MIP) y la espectroscopía de plasma inducida por láser (LIPS) y finalmente, en el empleo de plasmas secundarios, generalmente de argón, se encuentran las técnicas de espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y espectroscopía de plasma de corriente continua (DCP).

En general, Las fuentes de plasma son más importantes y más ampliamente utilizadas en espectrometría de emisión atómica y presenta varias ventajas en comparación con los métodos de absorción de llamas. Entre sus ventajas esta la menor interferencia entre elementos, que es una consecuencia directa de sus temperaturas más elevadas que pueden alcanzar valores hasta los 10000 K. En segundo lugar, permiten la determinación de bajas concentraciones de elementos que tienden a formar compuestos refractarios (es decir, compuestos que son muy resistentes a la descomposición térmica, tales como óxido de boro, fósforo, wolframio, uranio, circonio y niobio). Además, las fuentes de plasma permiten la determinación de no metales como Cloro, Bromo, Yodo y Azufre. Finalmente, los métodos con fuentes de plasma tienen generalmente unos intervalos lineales de concentración que abarcan varias decenas de órdenes de magnitud.

1.1.2.2. Sistema De Dispersión (Espectrómetro). Los espectrómetros permiten descomponer el total de la luz proveniente de una fuente en haces de radiación de diferentes longitudes de onda, para ello emplean un conjunto de dispositivos o elementos ópticos que aparecen ilustrados en la figura 4, estos son: (1) una rendija de entrada que proporciona una imagen óptica rectangular, (2) una lente colimadora o un espejo produce un haz paralelo de radiación (3) un prisma o una red que dispersa la radiación en longitudes de onda individuales, (4) un elemento focalizador que forma de nuevo la imagen de la rendija de salida y la enfoca en la superficie plana denominada *plano focal* y (5) una rendija de salida en el plano focal que aísla la banda espectral deseada.

Figura 4. Dos tipos de monocromadores: (a) monocromador de red de Czerny-Tuner y (b) monocromador de prisma de Bunsen (En ambos casos $\lambda_1 > \lambda_2$) [17].



Para ser fiables, los materiales con los que se fabrican estos componentes dependen de la región de longitudes de onda a la que se destine su uso.

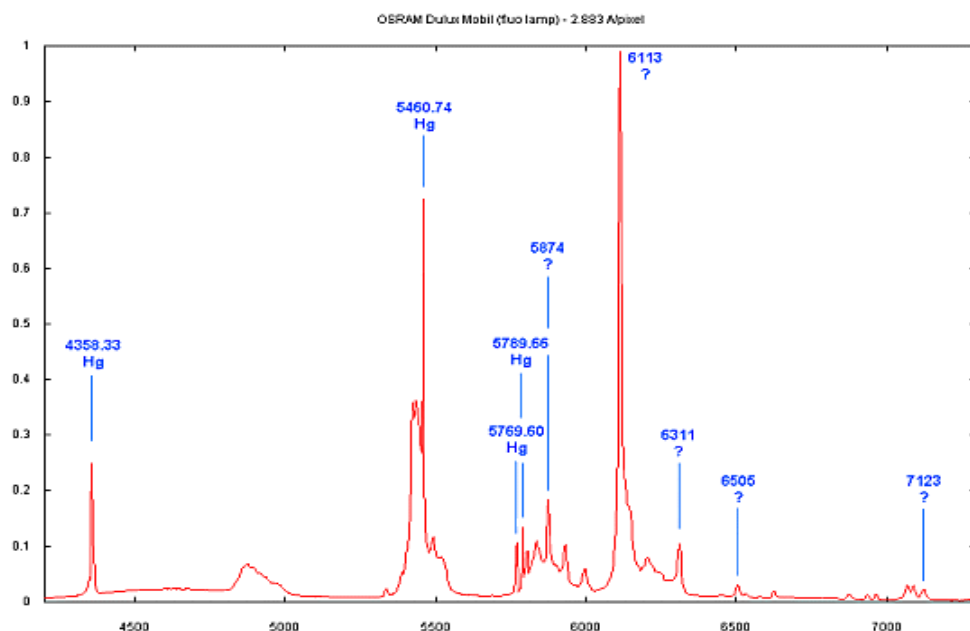
1.1.2.3. Detectores [17]. Son dispositivo que permiten registrar y cuantificar la intensidad de haz de radiación de determinada longitud de onda. Los detectores de los primeros instrumentos espectroscópicos fueron el ojo humano o las películas o placas fotográficas. Estos dispositivos de detección se han sustituido en gran parte, por detectores que convierten la energía radiante en una señal eléctrica llamados detectores fotoeléctricos o cuánticos. Así están células fotovoltaicas, fototubos, tubos fotomultiplicadores, detectores de fotoconductividad, fotodiodos de silicio y detectores de transferencia de cargas. En general, estos detectores tienen una superficie activa que es capaz de absorber radiación. En algunos tipos, la energía absorbida causa la emisión de electrones y el desarrollo de una foto corriente. En otros, la radiación promociona electrones a la banda de

conducción; en este caso, la detección se basa en la conductividad resultante (fotoconducción).

1.1.3. Espectro De Emisión.

En un análisis por AES la muestra sólida o líquida es introducida por diferentes técnicas de muestreo (nebulización, pulverización, ablación, etc) dentro de una fuente a altas temperaturas (llama, arco eléctrico, plasma, etc) donde rápidamente se descompone a la vez que emite radiación. Del análisis de la radiación proveniente de la fuente se obtiene lo que se conoce como espectro de emisión, que es una gráfica de intensidad (cuentas) vs longitud de onda, donde aparecen las posiciones y las intensidades de líneas de emisión de los átomos e iones de los elementos presentes en la muestra.

Figura 5. Esquema de un espectro de emisión.



Fuente: <http://media.photobucket.com/image/espectros%20de%20emision/soyer88coca/d7aae12b.gif>

A partir de las longitudes de onda de las líneas presentes en el espectro y sus intensidades, se obtiene información respectivamente sobre cuáles y en qué proporción están presentes los elementos en la muestra.

Además de líneas, en el espectro se alcanzan a obtener bandas de moléculas termoestables que no alcanzan a descomponerse dentro de la fuente, así como también señales de radicales y radiación continua causadas por el movimiento de electrones libres. Estas señales causan interferencia y logran alterar la apariencia de las líneas, En general, el espectro obtenido para un elemento dado está determinado por las propiedades y composición de la muestra (características de la matriz) y de la naturaleza de excitación de la fuente [6].

1.2. ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS) [1]

1.2.1. Generalidades

La espectroscopía de descomposición inducido por láser (LIBS), también llamado a veces espectroscopía de plasma inducida por láser (LIPS) o espectroscopía de chispa láser (LSS) es un método de espectroscopía AES que emplea un láser pulsado de baja energía (Típicamente de decenas a cientos de mJ por pulso) y una lente de enfoque, para generar un plasma que vaporiza, atomiza y excita una pequeña cantidad de muestra ya sea sólida, líquida o gaseosa. La luz emitida por este plasma se analiza en un espectrómetro para finalmente registrar las señales de los elementos presentes en la muestra.

La espectroscopía de plasma inducida por láser tiene muchas ventajas en comparación con las técnicas convencionales AES, por un lado, el empleo de un láser como fuente reduce la complejidad del montaje para hacer análisis por espectroscopía de emisión. Esto trae como ventaja la posibilidad de hacer análisis *in situ*, es decir, análisis directo en el lugar de muestreo en forma remota con

escasa o nula preparación de la muestra y con niveles de sensibilidad de detección de muchos elementos comparable o superior a la de otros métodos ya establecidos como absorción atómica o ICP. En conclusión, LIBS es quizás el método más versátil desarrollado a la fecha para análisis elemental [1].

1.2.2. Historia (El Descubrimiento De LIBS).

La producción de ruptura dieléctrica por radiación óptica, el proceso que genera el plasma utilizado por LIBS, tuvo que esperar hasta el desarrollo del láser en 1960. Antes de 1960, sin embargo, la capacidad de producir la ruptura dieléctrica de los gases se había conocido por lo menos durante los últimos 100 años. Estas descargas se pueden producir con bastante facilidad a baja presión en tubos de descarga de gas con o sin electrodos, en las frecuencias en el rango de cientos de kilohertz o unas pocas decenas de megahercios. El examen de los espectros de estas fuentes revela las emisiones atómicas características de la composición del gas. En los años siguientes, la ruptura dieléctrica inducida en gases por frecuencias del orden de gigahercios fue demostrado a presiones reducidas usando un rango de microondas en el campo electromagnético. Los experimentos se realizaron a presiones reducidas debido a que el umbral de descomposición muestra un mínimo en los gases enrarecidos. A presión atmosférica, el campo eléctrico necesario para la descomposición por campos estáticos y de microondas es del orden de decenas de kilovoltios por centímetro. A frecuencias ópticas la situación requiere campos más fuertes del orden de 10 MV / cm. Estas fuentes de campo no son posibles utilizando fuentes ópticas convencionales, lo que requiere el desarrollo de una nueva luz.

En 1960, el funcionamiento del láser se informó por primera vez en un cristal de rubí. A raíz de esto, en 1963 llegó el desarrollo de un láser pulsado Q-switched. Este láser enfocado tenía la capacidad de producir alta densidad de potencia con un solo pulso de corta duración, suficiente para iniciar la descomposición de los

materiales y producir un plasma analíticamente útil (también llamado chispa de láser). Este fue el "nacimiento" de la técnica LIBS y en los años siguientes importantes logros fueron realizados en el desarrollo del método.

1.2.3. Fenomenología del plasma LIBS.

El ancho temporal de un pulso láser es del orden de las décimas de nanosegundos, es en este periodo de tiempo que se transfiere toda la energía del pulso láser a la muestra. Ésta rapidez de transferencia de la energía en el punto focal, una región muy pequeña, provoca la descomposición (breakdown) y atomización/excitación de la muestra.

En esencia son dos pasos los que provocan el breakdown o descomposición de la muestra por excitación óptica. El primero consiste en generar unos pocos electrones libres que sirven como receptores iniciales de energía. El segundo es la avalancha de ionización en la región focal. Clásicamente, los electrones libres son acelerados por el campo eléctrico asociado con el pulso en el período comprendido entre disparos. A medida que la energía de los electrones crece, las colisiones producen más ionización de otros elementos hasta que ocurre la avalancha de ionización. El umbral para causar el breakdown o descomposición usualmente se especifica como la cantidad mínima de irradiación que produce o genera un plasma visible.

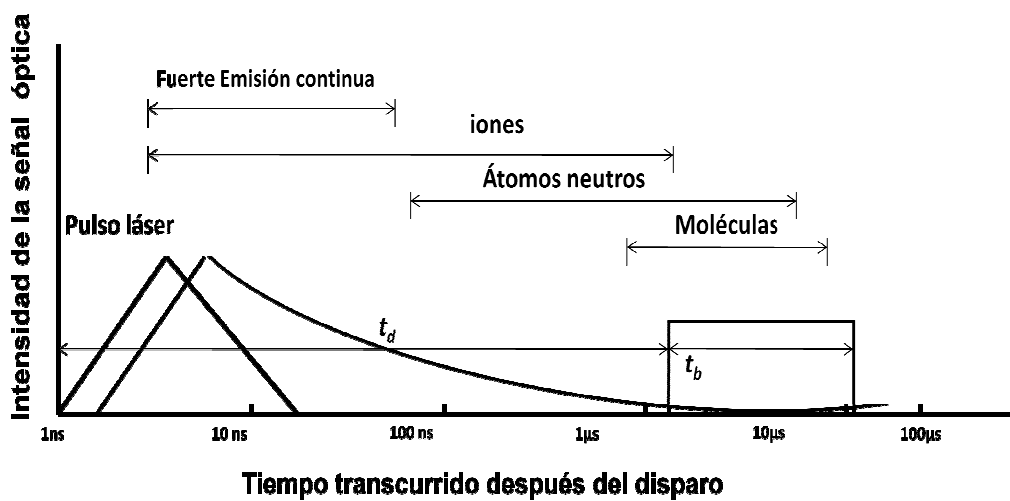
A raíz del breakdown o descomposición, el plasma se expande en todas direcciones desde el centro o punto focal. La velocidad inicial de expansión del plasma es del orden de 10^5 m / s. Se produce un fuerte sonido que es causada por la onda expansiva procedente del volumen focal.

A lo largo de la fase de expansión del plasma se emiten señales útiles. Se enfría y decae a medida que sus constituyentes entregan energía en una variedad de maneras. Los iones y electrones se recombinan para formar átomos neutrales, y

otros se recombinan para formar moléculas. En general, La energía escapa por radiación y conducción.

La evolución temporal de un plasma inducido por láser se ilustra esquemáticamente en la Figura 6. En el tiempo inicial, la luz de plasma está dominada por una luz "blanca" continua o radiación Bremsstrahlung causada por el movimiento de los electrones libres y la recombinación de los mismos con iones en el proceso de enfriamiento del plasma. Esta luz tiene poca variación de su intensidad en función de la longitud de onda. Si la luz de plasma se integra a lo largo de todo el tiempo de emisión del plasma, esta luz continua puede interferir seriamente con la detección de emisiones más débiles de los elementos trazas en el plasma. Por esta razón, las mediciones LIBS normalmente se llevan a cabo con resolución temporal de detección. De esta manera, la fuerte luz blanca en los primeros tiempos se puede quitar de las mediciones del detector comenzando la medición después que la luz blanca haya disminuido de manera significativa, pero las intensidades de las emisiones atómicas todavía están presentes.

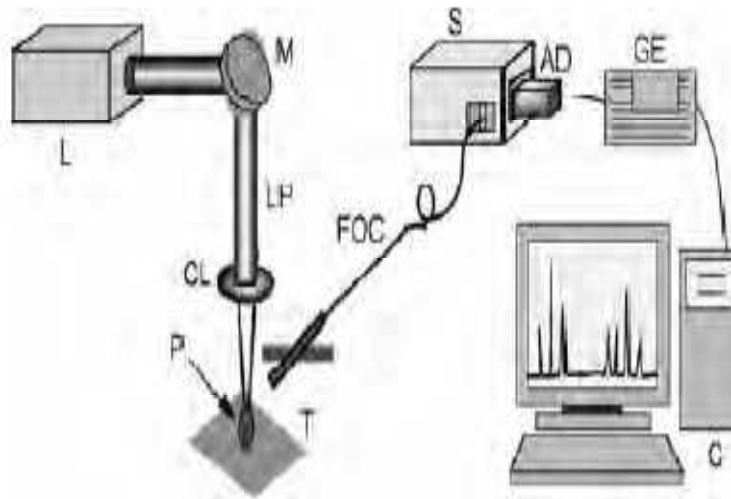
Figura 6. Períodos de tiempo importantes después de la formación de plasma durante el cual las emisiones de diferentes especies son predominantes. El cuadro representa el tiempo durante el cual la luz del plasma es monitoreado utilizando un detector. Aquí t_d es el tiempo de retardo y t_b el ancho temporal de observación [1].



1.2.4. Componentes De Un Montaje LIBS

Como se puede observar en la figura 7 un montaje LIBS se compone esencialmente de tres componentes. El primero y más importante es el láser, que se utiliza para la generación del pulso láser que genera el plasma en la muestra. El segundo componente, ya descrito anteriormente, es el espectrómetro, que descompone y analiza la luz proveniente del plasma y por último, el detector, que construye el espectro de emisión donde aparece las señales de los elementos presente en la muestra.

Figura 7: Diagrama de un arreglo típico de LIBS de laboratorio. Aquí: L: Láser, M: espejo reflector, LP: pulso láser, CL: Lentes, T: Objetivo, FOC: cable de fibra óptica, S: espectrómetro, AD: detector, GE: convertidor electrónico y C: Computador [1].



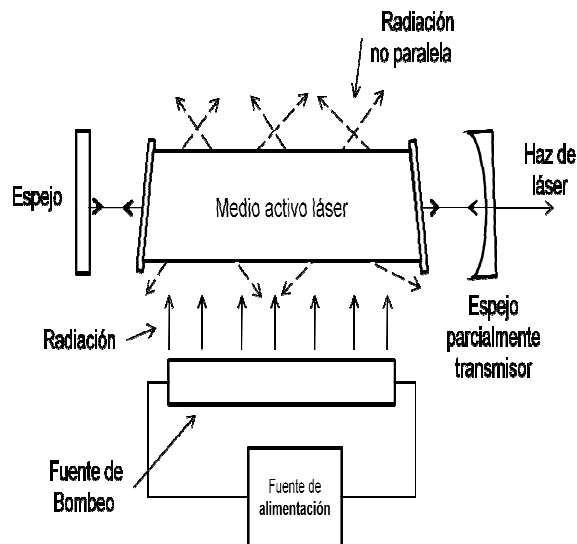
1.2.4.1. El Láser [17]. El termino láser es un acrónimo de lighth amplification by stimulated emission of radiation (amplificación de luz mediante la emisión estimulada de radiación). Debido a sus propiedades amplificadoras de luz, los láseres originan haces de radiación estrechos (con pocas centésimas de micrómetro) y sumamente intensos. El proceso de emisión estimulada, que se describirá brevemente, origina un haz de radiación muy monocromático (anchuras de banda de 0,01 nm o menos) y muy coherente. Debido a sus propiedades singulares, los láseres se han convertido en fuentes bastante utilizadas en la región ultravioleta, visible e infrarroja del espectro.

1.2.4.1.1. Componentes Y Funcionamiento Del Láser. El funcionamiento del láser se fundamenta esencialmente en dos pasos y dos fenómenos; la inversión de población y la emisión estimulada de radiación, ambos ocurren en el medio activo. El primero, consiste en llevar los átomos del medio activo láser (figura 8) a

niveles superiores de energía o estados excitados, esto se conoce como bombeo y se logra mediante descargas eléctricas, por el paso de una corriente eléctrica, o por la exposición a una fuente radiante intensa. La segunda, emisión estimulada, se da cuando los átomos de la cavidad láser, previamente excitados en el bombeo, son desexcitados por la incidencia de fotones de igual energía a los que se producirán en la emisión estimulada. En principio, esta avalancha de transiciones inducidas da origen a la radiación láser.

En la figura 8 se representan esquemáticamente los componentes de una fuente de láser característica. La parte más importante de este dispositivo es el medio capaz de generar el láser. Puede ser un cristal sólido como un rubí, un semiconductor como el arseniuro de galio, o una disolución de un colorante orgánico o un gas como argón o criptón. El material láser a menudo se activa, o *bombea*, por medio de una radiación procedente de una fuente externa, de modo que algunos fotones de energía adecuada desencadenen la formación de una cascada de fotones de igual energía. El bombeo también se puede realizar con una corriente eléctrica. Así, los láseres de gas no suelen tener la fuente de radiación externa que se muestra en la figura 8; en su lugar la fuente de alimentación se conecta a un par de electrodos introducido en una celda rellena con el gas.

Figura 8. Representación esquemática de una fuente de láser típica [17].



En general un láser funciona como un oscilador, o un resonador, en el sentido que la radiación producida por el funcionamiento del láser se obliga a pasar muchas veces a través del medio en ambos sentidos con la ayuda de un par de espejos, tal como se muestra en la figura 8. En cada recorrido se generan fotones adicionales, lo que da lugar a una gran amplificación. El paso repetido produce también un haz muy paralelo, ya que la radiación no paralela escapa por los lados del medio después de reflejarse una pocas veces (véase figura 8). Una de las formas más fáciles de obtener un haz de láser adecuado, es recubrir uno de los espejos con una capa suficientemente delgada de material reflectante, de forma que una fracción del haz se transmita en lugar de reflejarse.

La radiación láser tiene cuatro propiedades muy notables que son:

- **Direccionalidad.** El rayo de láser que sale del espejo de salida de la cavidad es muy paralelo, que es una consecuencia de los estrictos requisitos para la alineación de los espejos de la cavidad.

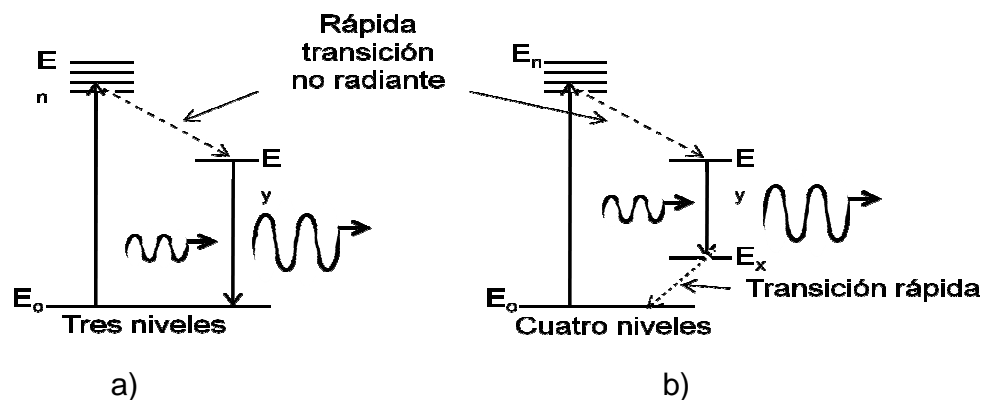
- **Monocromaticidad.** Monocromático significa de un solo color, en el caso del láser la monocromaticidad se refiere a que la radiación que emite el elemento activo es de un estrecho rango de longitud de onda.
- **Brillo.** Esta se define como la potencia emitida por unidad de superficie del espejo por unidad de ángulo sólido y es muy alta en comparación con la de una fuente convencional.
- **Coherencia.** Las fuentes convencionales de la radiación son incoherentes, lo que significa que las ondas electromagnéticas asociadas a cualquiera de los dos fotones de la misma longitud de onda son, en general, fuera de fase. La coherencia de la radiación láser es tanto temporal como espacial. La coherencia que dura un tiempo relativamente largo y se extiende a una distancia relativamente grande. La coherencia de la radiación láser es responsable de su uso como fuente de calor local intenso, como en el corte de metales y soldadura, y por la holografía.

1.2.4.1.2. Sistema Láser De Tres Y Cuatro Niveles. La Figura 9 muestra los diagramas de niveles de energía simplificados de los dos tipos habituales de sistema láser. En el sistema de los tres niveles, la transición responsable de la radiación láser se produce entre un estado excitado E_y y el estado fundamental E_0 ; por otro lado, en un sistema de cuatro niveles, la radiación se genera por una transición desde el estado E_y al estado E_x , que tiene una energía superior al estado fundamental. Además, es necesario que las transiciones entre E_y y el estado fundamental sean rápidas. La ventaja del sistema de cuatro niveles reside en que las inversiones de población necesaria para el funcionamiento del láser se logran con mayor facilidad.

Para entender este hecho, obsérvese que a temperatura ambiente una gran mayoría de las especies del láser estarán, en ambos sistemas, en el nivel de

energía del estado fundamental E_0 , por tanto, se debe proporcionar suficiente energía para llevar a más de 50 por 100 de las especies del láser al nivel E_y en sistema de tres niveles. Por el contrario, sólo es necesario bombear suficientemente para lograr que el número de partículas en el nivel de energía E_y exceda al número de partículas en el E_x en un sistema de cuatro niveles. Sin embargo, el tiempo de vida de una partícula en el estado E_x , en general, será despreciable en comparación con las que tienen energía E_0 y también respecto al número en el estado E_y (en condiciones de una entrada moderada de energía de bombeo). Por tanto, el láser de cuatro niveles suele conseguir una inversión de la población con un pequeño gasto de energía de bombeo.

Figura 9. Diagramas de niveles de energía para dos tipos de sistemas láser.



Fuente: Autor Del Proyecto.

1.2.4.1.3. El Láser Neodimio-YAG [4]. El láser de Nd: YAG es uno de los láseres de estado sólido más usados. Consiste en un ión de neodimio alojado en un cristal de granate de aluminio e itrio ($Y_3Al_5O_{12}$), que se conoce como YAG. Este sistema ofrece la ventaja de ser un láser de cuatro niveles, lo cual facilita mucho mejor la inversión de la población que un láser de rubí. El láser de Nd:YAG tiene la salida de potencia radiante muy elevada a 1064 nm cuya frecuencia se duplica habitualmente para dar una línea intensa de 532 nm. Esta radiación se usa para bombear láseres colorantes sintonizables [19].

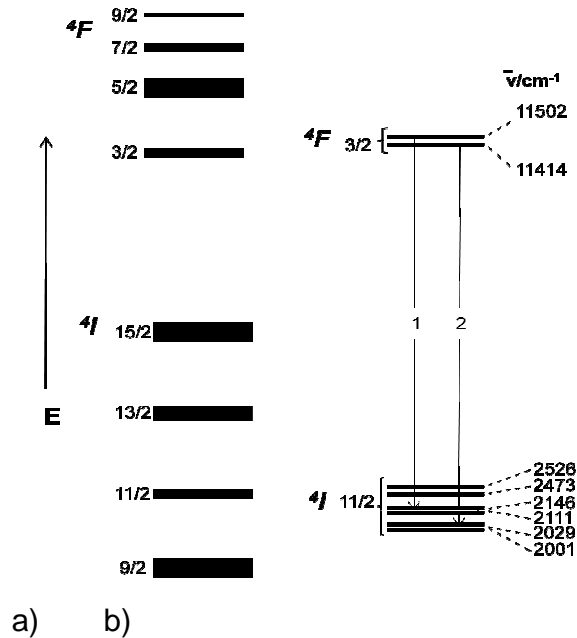
El átomo de neodimio Nd tiene la configuración basal $...4d^{10}4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$ y un estado fundamental 5I_4 (véase figura 10). La configuración basal de Nd^{3+} $...4d^{10}4f^3 5s^2 5p^6$ y, los términos resultantes, 4I y 4F son importantes en el láser. Para el término 4I , $L=6$ y $S=3/2$, dando $J= \frac{15}{2}, \frac{13}{2}, \frac{11}{2}, \frac{9}{2}$ en la aproximación de Russell-Saunders. El multiplete es normal, es decir, el menor valor de J tiene la más baja energía, como en la figura 10(a). También se muestra en la Figura 10 el multiplete normal que surge a partir del término 4F .

La acción del láser consiste principalmente en las transiciones entre los términos $^4F_{3/2}-^4I_{11/2}$, a unos 1,06 μm aproximadamente. Desde $^4I_{11/2}$ que no es el estado fundamental, el láser funciona en un sistema de cuatro niveles (ver Figura 11(b)) y por consiguiente, es mucho más eficaz que el láser de rubí.

En el ión Nd^{3+} libre, la transición $^4F_{3/2}-^4I_{11/2}$ es doblemente prohibida, violando las reglas de selección $\Delta L = 0, \pm 1$ y $J = 0, \pm 1$. En el cristal de YAG el estado $^4I_{11/2}$ de Nd^{3+} se divide por la interacción del campo cristalino en seis y el estado $^4F_{3/2}$ en dos componentes, como se muestra en la Figura 10(b). Hay ocho transiciones, agrupados en torno a 1,06 μm , entre los componentes, pero sólo los dos marcados en la figura son importantes. A temperatura ambiente la transición 1 a 1,0648 μm es dominante, pero a 77 K, la transición de 2 a 1,0612 μm es dominante.

Una lámpara de arco de criptón de potencia continua se puede utilizar para bombeo o una lámpara de destello para operar a pulsos de más alta energía. El Nd^{3+} : YAG es una varilla de unos pocos centímetros de largo y contiene 0,5 a 2,0 por ciento en peso de Nd^{3+} . En la operación pulsada la potencia máxima de cada pulso es suficientemente alta para la generación del segundo armónicos tercero o cuarto a 533 nm, 355 nm y 266 nm, respectivamente, utilizando cristales adecuados.

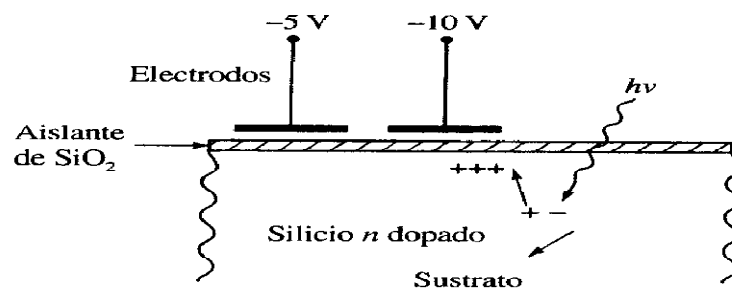
Figura 10. Diagrama de niveles de energía de Nd^{3+} , (a) libre, (b) Ligado a las interacciones de un campo cristal [4].



1.2.4.2. Detectores (Dispositivo De Transferencia De Carga) [17]. Los dispositivos de transferencia de carga parecen aproximarse los tubos fotomultiplicadores y, además, tienen la ventaja de ser multicanal. Por ello, este tipo de dispositivo se emplea cada vez más en los modernos instrumentos espectroscópicos. Otra ventaja de los dispositivos de transferencia de carga es que son bidimensionales, es decir, sus elementos de detección individuales están dispuestos en filas y columnas. Por ejemplo, un detector puede constar de 244 filas de elementos transductores, cada fila a su vez está compuesta por 388 elementos de detección, creando un dispositivo bidimensional de 19.672 detectores individuales o pixeles, en un chip de silicio con unas dimensiones de 6,5 mm por 8,7 mm. Con este dispositivo es posible registrar un espectro completo bidimensional simultáneamente.

Los dispositivos de transferencia de carga se parecen, en la forma de trabajar, a una película fotográfica en cuanto que integran la señal en información a medida que la radiación incide sobre ellos. La figura 11 corresponde a una vista transversal a uno de los pixeles que componen el dispositivo de transferencia de carga. En este caso, el pixel consta de electrodos conductores que se sitúan por encima de la capa aislante de sílice (obsérvese que en un dispositivo de transferencia de carga un pixel está compuesto por más de dos electrodos). La capa de sílice separa los electrodos de una región de silicio *n*-dopado. Este montaje constituye un condensador semiconductor de óxido de metal que almacena las cargas formadas mientras la radiación incidente sobre el silicio dopado. Como se indica, cuando se aplica una carga negativa a los electrodos, se crea una región de inversión de carga bajo los electrodos, que es muy favorable al almacenamiento de huecos.

Figura 11. Sección transversal de un detector de CTD en la modalidad de integración de la carga. El hueco positivo producido por el fotón $h\nu$ se recoge bajo el electrodo negativo [17].

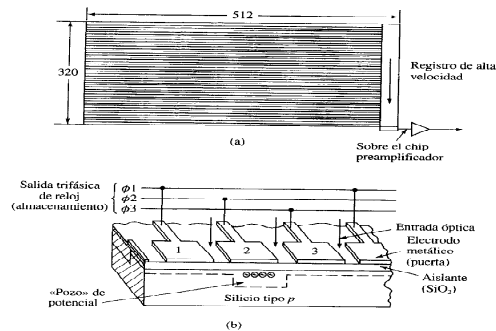


Los huecos móviles creados por la absorción de fotones migran y se recogen en esta región. Generalmente, esta región, denominada *pozo de potencial*, es capaz de mantener de 10^5 a 10^6 cargas antes de que pasen al pixel contiguo. En la figura 12, Un electrodo aparece como más negativo que el otro, haciendo que la acumulación de carga bajo este electrodo sea más favorable. La cantidad de

carga generada durante la exposición de la radiación se mide de dos maneras. En un *dispositivo de inyección de carga*, se mide el cambio de potencial resultante del movimiento de la carga desde la región bajo uno de los electrodos hasta la región debajo del otro. En un dispositivo de acoplamiento de carga, la carga se mueve hasta un amplificador sensible.

1.2.4.2.1. Dispositivo De Acoplamiento De Carga (Cámara CCD). La Figura 12 muestra la disposición de los detectores individuales en una serie típica compuesta por 512x 320 píxeles. Hay que observar que, en este caso, el semiconductor está formado por silicio tipo p y el condensador está polarizado positivamente, de manera que los electrones formados por la absorción de la radiación se recogen en el pozo debajo del electrodo, mientras que los huecos migran de la capa tipo n hacia el sustrato. Obsérvese que cada pixel está compuesto por tres electrodos (marcados como 1,2 y 3 en la figura 12(b), se utiliza un circuito trifásico de reloj para desplazar gradualmente la carga hacia la derecha del registro de desplazamiento de elevada velocidad, mostrado en la figura 12(a). Entonces, las cargas se transfieren hacia abajo del preamplificador y después al dispositivo de lectura. De esta manera, se completa un barrido fila por fila de la superficie del detector. Los dispositivos de acoplamiento de carga ofrecen la ventaja de una mayor estabilidad a niveles bajos de luz. Sin embargo, en algunos casos, la naturaleza destructiva de su proceso de lectura es una desventaja.

Figura 12. Dispositivo de acoplamiento de carga en serie: (a) Disposición de 512 x 329 pixeles y (b) esquema que muestra cuatro de los detectores individuales [17]



ANÁLISIS CUANTITATIVO EN LIBS [22]

La cantidad de un elemento presente en una muestra se puede determinar por medio de la relación entre la intensidad de una línea espectroscópica (I) y la cantidad de átomos que la emiten (N), propuesta por Slavin:

$$I=f(N)$$

Generalmente esta relación se considera lineal, y la concentración de un elemento se determina a través de la curva de calibración I Vs *Concentración del elemento*. La linealidad de la curva de calibración nos da información acerca de la calidad del método analítico, en la medida que el factor de correlación esté más cerca de uno (1) el método es más preciso.

1.2.5.1. Límite De Detección. El límite de detección (LOD) es una cantidad calculada estadísticamente, y nos permite determinar la concentración mínima de analito que puede ser detectada. Para que un elemento pueda ser identificado la

intensidad de la línea de emisión tiene que sobresalir del ruido de fondo, de no ser así, la presencia de átomos del analito no se puede determinar con exactitud.

Éste límite depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco. Por tanto, a no ser que la señal analítica sea mayor que la del blanco, el múltiplo K de la variación del blanco debida a errores aleatorios, no será posible con certeza esa señal.

El límite de detección es la concentración asociada con la señal más pequeña (X_L) que puede ser diferenciada del valor promedio de fondo, y que puede ser definida como

$$X_L = k \sigma_B$$

Donde σ_B es la desviación estándar de la señal de fondo, y el valor numérico de k depende de las condiciones experimentales, la IUPAC (internacional Union of Pure and Applied Chemistry) define el límite de detección como la concentración que genera una señal igual a tres veces la desviación estándar de la señal de un blanco, es decir:

$$X_L = 3 \sigma_B$$

A partir del valor de X_L , y con la ecuación de la curva de calibración se determina el límite de detección según la relación aproximada:

$$LOD = 3 \sigma_B / s$$

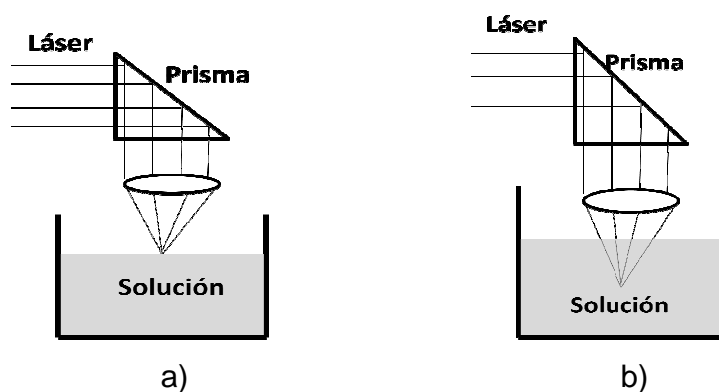
Donde s es la pendiente de la curva de calibración.

2. ESTADO DEL ARTE.

Desde el descubrimiento de LIBS en 1963 su aplicación al análisis de matrices líquidas se hizo casi de inmediato. Sin embargo, la gran mayoría de los trabajos en LIBS se han aplicado básicamente al análisis elemental de matrices sólidas y gaseosas ya que en líquidos la calidad de las señales espectrales es muy baja por la mala formación del plasma. Por tal motivo, han sido numerosas e ingeniosas las propuestas de los laboratorios para mejorar el desempeño analítico de LIBS en matrices líquidas. En general, estas propuestas incluyen pequeñas modificaciones a las unidades básicas de las configuraciones típicas de LIBS aplicadas a sólidos y gases.

Los primeros arreglos de LIBS para el análisis de matrices líquidas consistían en enfocar el haz de láser directamente en las superficies de los líquidos o en el interior de su volumen como aparece indicado en la figura 13.

Figura 13. Arreglos LIBS para el análisis de matrices líquidas estáticas. Enfoque directo del láser en: a) la superficie, b) interior del volumen (seno del líquido) [1].



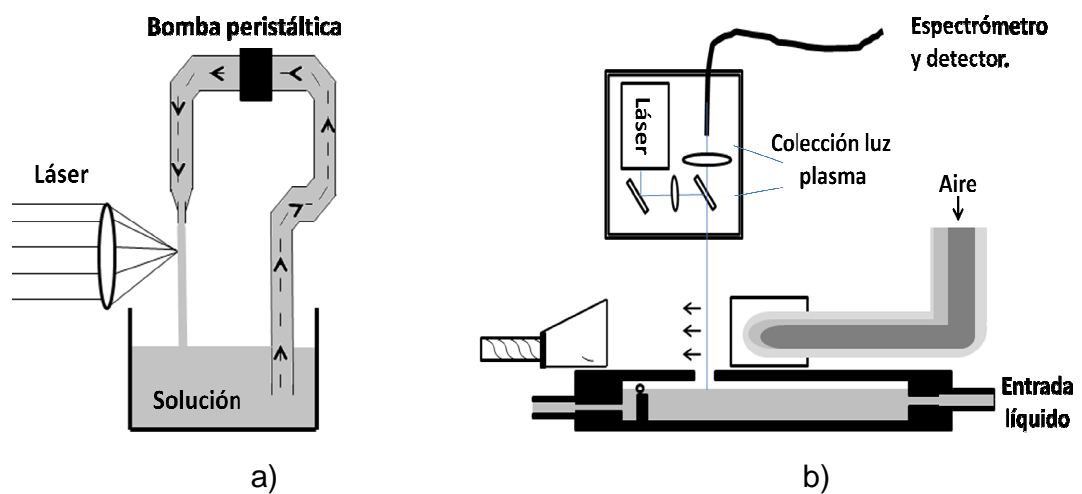
Bajo este tipo de configuración, P. Fichet [11] y colaboradores demostraron la posibilidad de utilizar LIBS en el análisis de Cromo presente en matrices líquidas, particularmente agua y aceite. En este trabajo, volúmenes de muestras fueron bombardeadas directamente sobre la superficie de los líquidos y los valores de límites de detección de Cromo alcanzados en agua y aceite fueron de 20 y 30 ppm respectivamente. De la misma manera, L. St-Onge [13] y colaboradores analizaron soluciones farmacéuticas de cloruro de sodio NaCl. Emplearon estos tipos de configuraciones que consistieron en enfocar el láser en: 1) en el seno de las soluciones en recipientes cerrados, 2) en las superficies estáticas de las soluciones. Concluyeron que la configuración 1 proporciona el mejor resultado en términos de la facilidad de aplicación y precisión (5% RSD). y que a diferencia de los métodos convencionales, en LIBS las mediciones no requirieron preparación de las muestras y pudieron proporcionar un resultado analítico en menos de 1 min.

También, J.P. Villabona [28] y colaboradores, analizaron por LIBS soluciones acuosas de metales de Ca, K, Mg, Na y Se. Bombardearon las superficies de los líquidos con pulsos del láser a 532, 1064 nm, encontrando para estos análisis que el empleo del láser a 1064nm, resulta más apropiado, al obtener espectros con líneas más intensas y mas resueltas.

El principal inconveniente de las anteriores configuraciones es el “*splashing*”, es decir las salpicaduras de muestras formadas por la onda de choque que se generan cuando el láser impacta el líquido, esto además de afectar los instrumentos de medición óptica (lentes, fibras, prismas etc.), interfiere en la calidad de las señales y con ello en su repetitividad y sensibilidad. Si bien este problema se puede superar enfocando el láser en el seno o interior del líquido, las señales así obtenidas son poco resueltas y poco intensas debido a que el tiempo de vida media del plasma es muy corto.

Para mejorar la calidad de las señales obtenidas en las anteriores configuraciones se han propuesto montajes más elaborados donde el láser se enfoca en la superficie de flujos laminares de líquidos en dirección horizontal o vertical como aparece ilustrado en la figura 14.

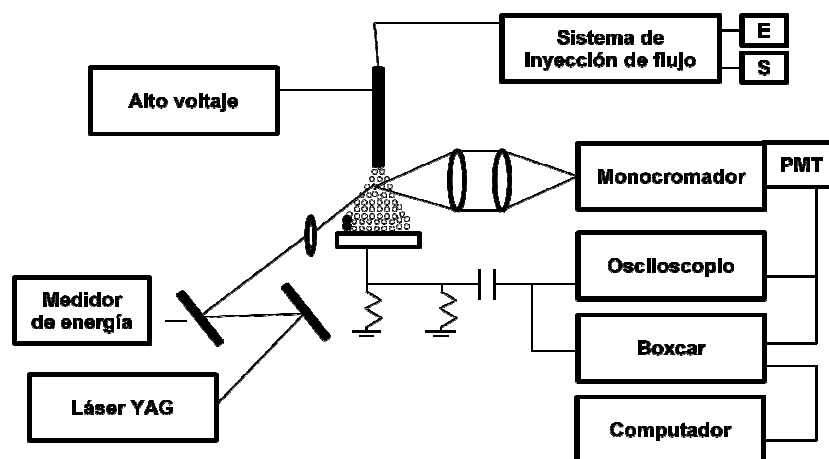
Figura 14. Esquemas de LIBS para el análisis de líquidos. a) Flujo laminar vertical (Chorro), b) Flujo laminar horizontal [14].



Con este tipo de configuraciones se obtienen límites de detección menores que los obtenidos cuando el láser se enfoca en el interior de un líquido. De esta manera, podemos destacar los trabajos de Arca [1] y colaboradores en la determinación de los límites de detección de Cr en agua, cuyo valor fueron de 0,4 ppm, 50 veces más bajos que los obtenidos por Fichet y colaboradores en líquidos estáticos.

La nebulización de las matrices líquidas es otra alternativa que se ha explorado en el desarrollo de LIBS para líquidos, tal como aparece esquematizado en la figura 15.

Figura 15. Arreglo de LIBS para el análisis de líquidos por nebulización por electroespray [9].



Con este arreglo particular, J-S. Huang [8] y colaboradores estudiaron el efecto de la matriz en la relación de las intensidades de emisión y la intensidad de la corriente inducida por el plasma en el análisis por LIBS de soluciones acuosas de sodio. Para ello, soluciones acuosas de sodio Na en combinación con diferentes sales, eran nebulizadas por un sistema de electroespray, creando microgotas para ser impactadas por el láser. La intensidad de la emisión de sodio a 589 nm eran obtenidas simultáneamente a los valores de intensidad de corriente inducida en el sistema de ionización por electroespray para así, obtener la relación (intensidad LIBS /Corriente). En el estudio se obtuvo que dicha relación varía directamente proporcional a la concentración de sodio y que además, era independiente de la cantidad y naturaleza de las sales agregadas. Además, se alcanzaron valores de LOD de aproximadamente de 1.5 ppm. Concluyeron que el arreglo de nebulización por electroespray y la forma de tratar las señales, era conveniente para el análisis elemental por LIBS ya que permite suprimir los efectos de la matriz y alcanzar valores de LOD más bajos. De forma similar, estos mismos autores realizaron el mismo estudio para soluciones de Al, con la etapa adicional de un sistema de inyección de flujo en microcolumna de intercambio iónico para preconcentrar en

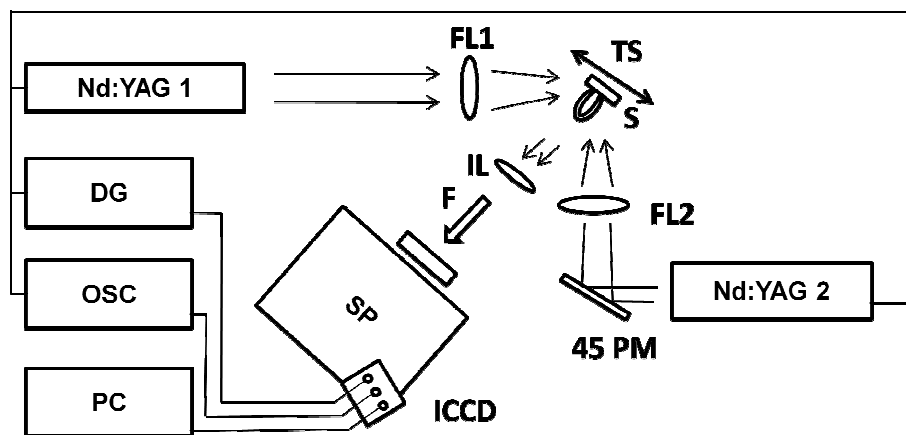
línea la muestra antes de pasar por la aguja del espray. Los valores de LOD alcanzado fueron de 1 ppm [9].

En el desarrollo de la técnica de LIBS para líquidos también se ha propuesto la utilización de madera, papel, cerámicos, etc, como sustrato o portamuestra de las soluciones líquidas para ser impactadas con el láser. En esta propuesta podemos mencionar los trabajos de Chen [12] y colaboradores. Ellos analizaron metales pesados tóxicos en agua. Utilizaron rodajas de madera las cuales fueron embebidas en las soluciones y posteriormente secadas para luego ser bombardeadas con el láser. Los LODs obtenidos en este trabajo para Cr, Mn, Cu, Cd u Pb cayeron dentro de un rango de 0.0029 a 0.59 ppm, 2 a 3 órdenes de magnitud mejores que los obtenidos cuando las muestra líquidas se analizan enfocando el láser directamente sobre su superficie. Los autores llegaron a la conclusión que con este método se obtiene buena sensibilidad y reproducibilidad (RSD= 4.5%, Cu, 324.75) y que puede ser utilizado en el control ambiental de metales pesados en agua. Cabe mencionar que metales como Ca, Sr y Na no pudieron ser analizados con este método por que estos elementos existen naturalmente en las rodajas de madera en una concentración significativa, los cuales causan interferencias.

La configuración de doble pulso ha constituido también otra alternativa para el análisis de matrices líquidas por LIBS. En este arreglo particular (figura 16) se emplean dos pulsos generados por el mismo láser o láseres diferentes, el primer pulso vaporiza la muestra mientras que el segundo causa los procesos de atomización/excitación.

Con este montaje, los límites de detección obtenidos son comparables con las técnicas ICP y ICP-MS.

Figura 16. Arreglo de LIBS de doble pulso. Nd:YAG 1, Nd:YAG 2,=l áseres; DG = generador delay:45 PM= espejo polarizado; IL =lente de imagen: FL1, FL2= lentes de enfoque: SP= espectrómetro;ICCD=intensified charge-couple device; PD= fotodiodo; OSC= osciloscopio; PC= computador personal;S= muestra; TS= eje de transición.[13]



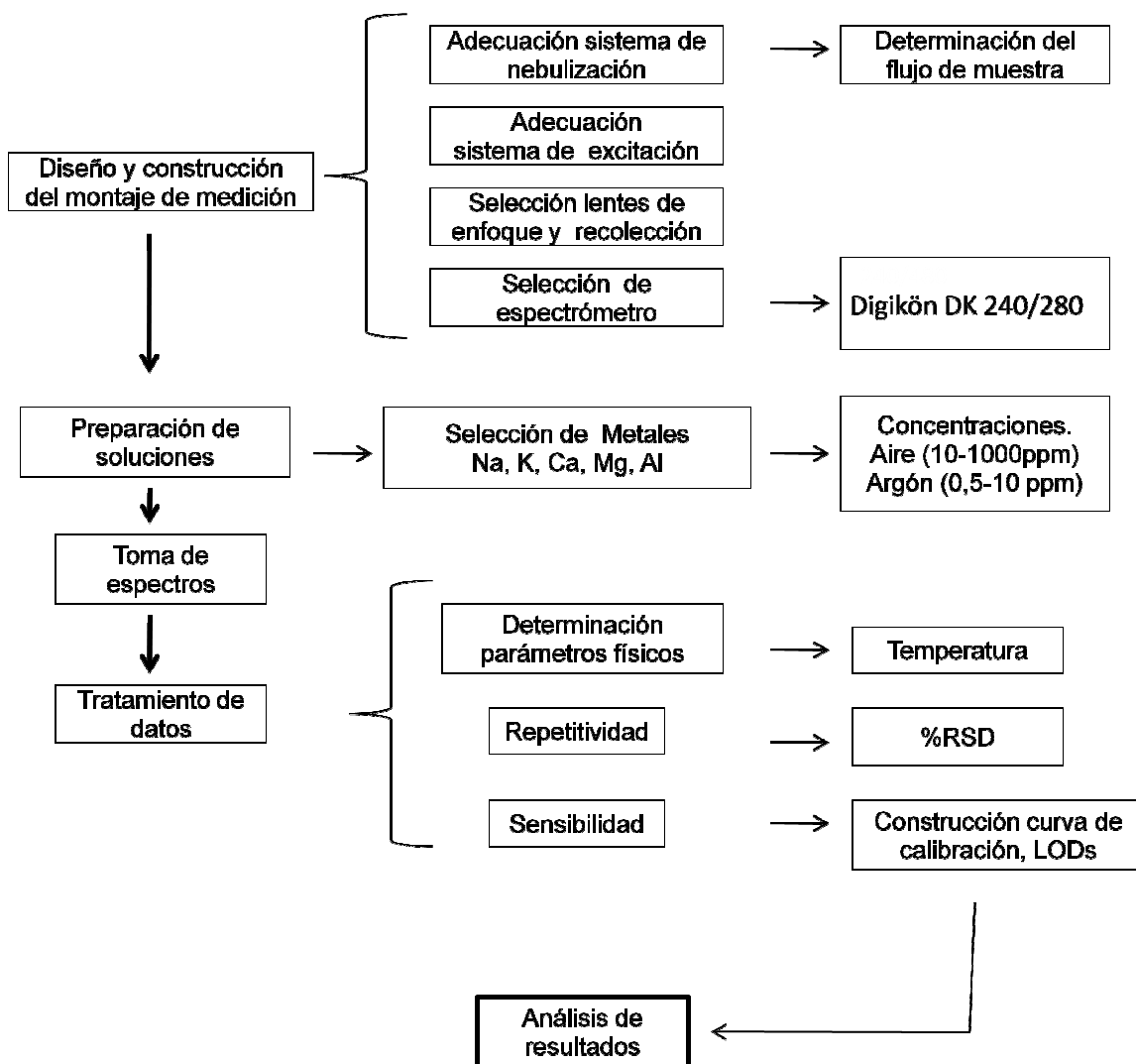
Yaroshchuk [13] y colaboradores, utilizaron papeles de filtro como sustrato para analizar muestras de aceites de aviones militares. Emplearon arreglos de LIBS pulso simple y doble pulso. Los resultados obtenidos revelaron que la utilización de sustratos de papel trajo varios beneficios: previno el splashing, lo cual se reflejó notablemente en la reproducibilidad de las señales. También, el mismo montaje para analizar sólidos pudo ser utilizado indistintamente para analizar líquido y además, permitió acortar los tiempos en la preparación y manipulación de las muestras. Por otro lado, Los límites de detección obtenidos fueron mejores que los obtenidos en el análisis de superficie de líquidos estáticos y de chorros; dos y cuatro veces mayores para experimentos con LIBS empleando pulsos simples y dobles respectivamente. Sin embargo, concluyeron que el empleo de doble pulso no es necesario ya que los beneficios en relación a los costos y complejidad al introducir un láser adicional no son compensatorios.

En resumen, cada una de las configuraciones propuestas en los párrafos anteriores van encaminadas a mejorar la interacción láser/muestra para la creación de un plasma con una alta calidad analítica en términos de resolución, sensibilidad y repetitividad de las señales.

3. DISEÑO METODOLÓGICO.

El estudio de las soluciones acuosas por LIBS se basó en la metodología que aparece ilustrada en el siguiente diagrama.

Figura 17. Esquema de la metodología

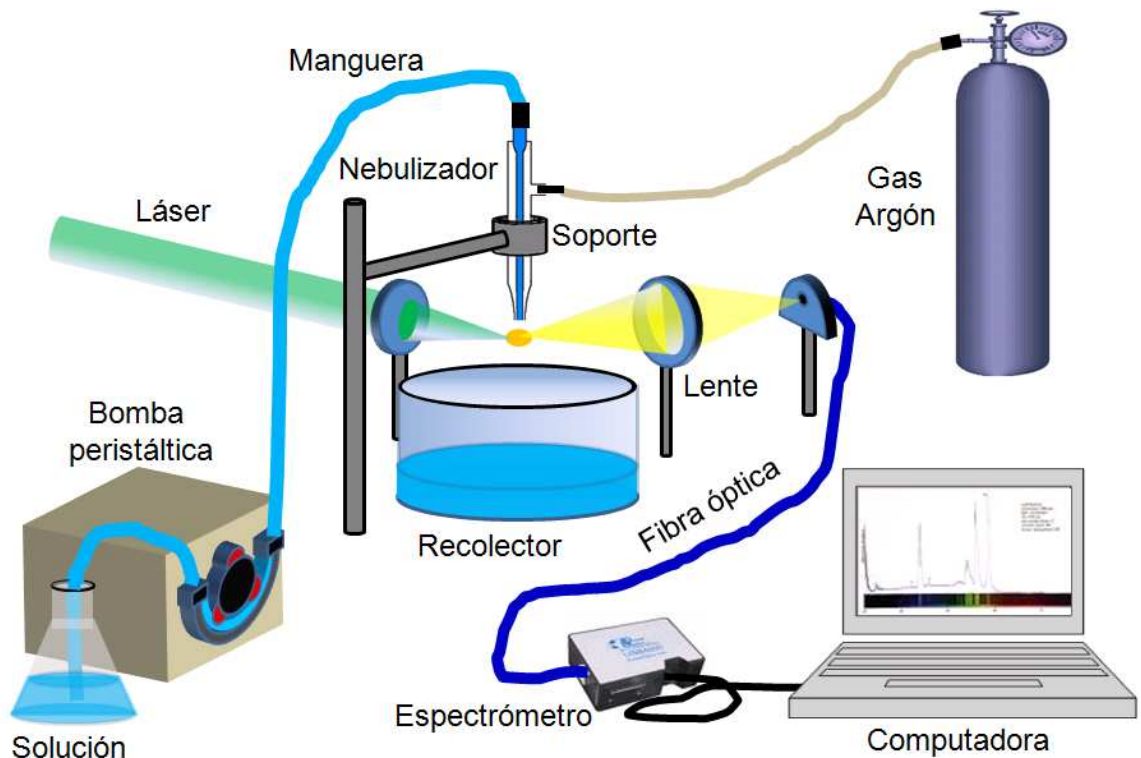


Fuente: Autor Del Proyecto.

3.1. CONSTRUCCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL.

El montaje experimental para el análisis de soluciones acuosas por LIBS aparece ilustrado esquemáticamente en la figura 18.

Figura 18. Diseño del montaje de medición.



Fuente: Autor Del Proyecto.

3.1.1. Sistema De Nebulización

En un soporte se dispuso verticalmente un nebulizador neumático de cuarzo (Pressision Golsbin) de configuración concéntrica, el cual se acopló a un bomba peristáltica (Maxterflex, flujo variable) utilizada como inyector de las soluciones. Se utilizó aire en el sistema de nebulización como gas aspensor para la generación de

un cono de solución nebulizada o spray. De igual forma y para efectos comparativos, se realizaron algunas pruebas en argón.

Se calibró la bomba peristáltica y se determinó el flujo óptimo de inyección de muestra. Por otro lado, a 5 cm justo debajo del nebulizador se colocó un embudo conectado a una bomba de succión, la cual tenía dos funciones. Primero, permitía recoger y trasladar los residuos de las soluciones emergentes del nebulizador a un recipiente recolector, y segundo, ayudar a estabilizar el cono de nebulización.

3.1.2. Sistema De Excitación

Se utilizó como fuente de excitación un láser pulsado Nd:YAG (INDI, Spectra Physics) operado en su segundo armónico ($\lambda = 532 \text{ nm}$), con un ancho temporal de 10 ns, una tasa de repetición de 10 Hz y una energía de 80 mJ. Para cada ensayo se empleó un medidor de energía (NOVA, OPHIR) para monitorear, disparo a disparo, la energía del láser.

3.1.3. Sistema De Enfoque Y Recolección

Se empleó un lente de cuarzo (Edmund optics) de 5cm de distancia focal con el cual se enfocó el láser para la generación del microplasma en el cono de solución nebulizada a 4 mm debajo de la boquilla del nebulizador. De igual forma, a una distancia de 30 cm la radiación procedente del plasma fue colectada con otro lente ($f=5\text{cm}$) y enfocada en la entrada de una fibra óptica de cuarzo (Ocean optics) para finalmente ser conducida a la entrada del espectrómetro.

3.1.4. Sistema De Dispersión (Espectrómetro) Y Detección

Se empleó un espectrómetro (Digikrôm DK 240/480, Spectral Products) con montaje tipo Czerny-Turner, de 0.5 m de distancia focal y con hendidura (slit) de

entrada de 200 μm , equipado con una torreta de triple rejilla de 1200 ranuras/mm cada una, con blazes respectivos para la primera y segunda rejilla de 300 y 600 nm.

En el sistema de detección se empleó un arreglo matricial de fotodiodos o cámara CCD (Princeton Instruments, Roper Scientific, RTE/CCD) de 1024 x 128 pixeles con detectores de 25x25 μm .

Los espectros se obtuvieron empleando el software WinSpec que a su vez permitió controlar la cámara CCD.

3.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

A partir de sales puras (Merck) de CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 y Na_2SO_4 se prepararon respectivamente 10 soluciones patrones de Ca, Mg, Al, K y Na en un intervalo de concentraciones de 10 a 1000 ppm para nebulización con aire y de 1 a 20 ppm para nebulización con gas argón, en este último caso solo para soluciones de Mg y K. Las soluciones fueron preparadas disolviendo los pesos correspondientes de las sales en volúmenes conocidos de agua destilada grado HPLC.

En la siguiente tabla aparecen consignados los valores de las concentraciones utilizados para la construcción de las curvas de calibración.

Tabla 1. Valores de las concentraciones utilizadas.

Gas aspersor	[ppm]									
Aire	10	20	30	50	60	120	250	500	750	1000
Argón (K, Mg)	0,5	1	1,5	2,0	2,5	5,0	7,5	10	15	20

Fuente: Autor Del Proyecto.

3.3. TOMA DE ESPECTROS Y TRATAMIENTO DE DATOS.

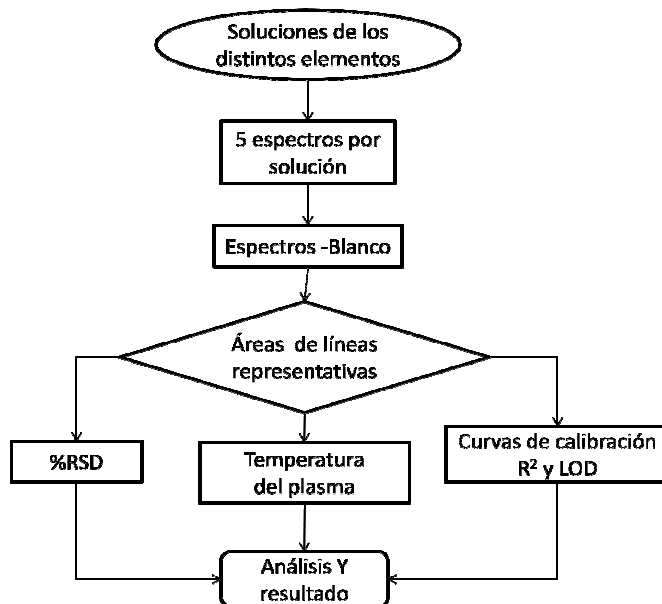
Se determinaron 5 espectros a cada una de las concentraciones de las soluciones de los metales, en el intervalo espectral que incluía sus líneas representativas. Cada espectro se tomó con un tiempo de captura 5s equivalentes a 50 disparos por espectro.

Las señales de los espectros se reconstruyeron con un software (OriginLab 8) de análisis de datos. A cada uno de los 5 espectros de las soluciones de cada metal se le determinaron las áreas de sus líneas representativas y se calculó, para cada línea, su desviación estándar relativa (RSD) con el fin de obtener criterios de repetitividad. Así mismo, para cada uno de los metales empleados se construyeron sus curvas de calibración (Área de pico Vs Concentración) a partir de las cuales se determinaron valores de sensibilidad y los correspondientes límites de detección.

Para efectos de medición de la temperatura, se nebulizó agua (blanco) utilizando aire en el sistema de nebulización. El cálculo de la temperatura del plasma se hizo teniendo en cuenta la relación de Boltzman y las líneas de hidrógeno H_{α} Y H_{β}

En resumen, el siguiente diagrama de flujo muestra las etapas en el tratamiento de los datos.

Figura 19. Diagrama de flujo de la toma de espectros y tratamiento de datos.



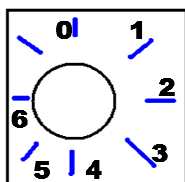
Fuente: Autor Del Proyecto.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. CALIBRACIÓN DE LA BOMBA PERISTÁLTICA Y DETERMINACIÓN DE FLUJO DE INYECCIÓN DE MUESTRA.

Los seis rótulos de la bomba peristáltica que aparecen en la figura, fueron calibrados para la determinación de sus correspondientes flujos; valores que aparecen consignados en la tabla.

Tabla 2. Calibración de los rótulos de la bomba peristáltica.

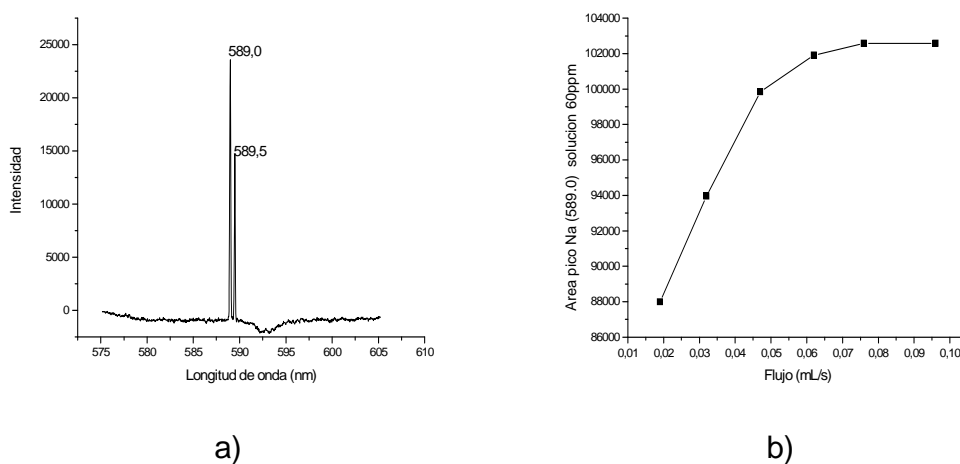


Rótulo	Flujo (mL/s)	Error
1	0,019	0,0015
2	0,032	0,0021
3	0,047	0,0030
4	0,062	0,004
5	0,076	0,0046
6	0,096	0,0073

Fuente: Autor Del Proyecto.

Para la determinación del flujo de inyección de las soluciones, se hicieron ensayos con una solución de sodio (Na) de 60ppm a diferentes valores de flujo de inyección y para cada flujo se determinó el área del pico de sodio Na (589). Con los valores obtenidos se construyó una curva de Área Na(589) Vs Flujo, obteniendo la siguiente gráfica.

Figura 20. (a) Espectro de solución de sodio (Na) de 60 ppm inyectada a un flujo de 0,047 mL/s, (b) Curva área Na (589,0) Vs Flujo de inyección.



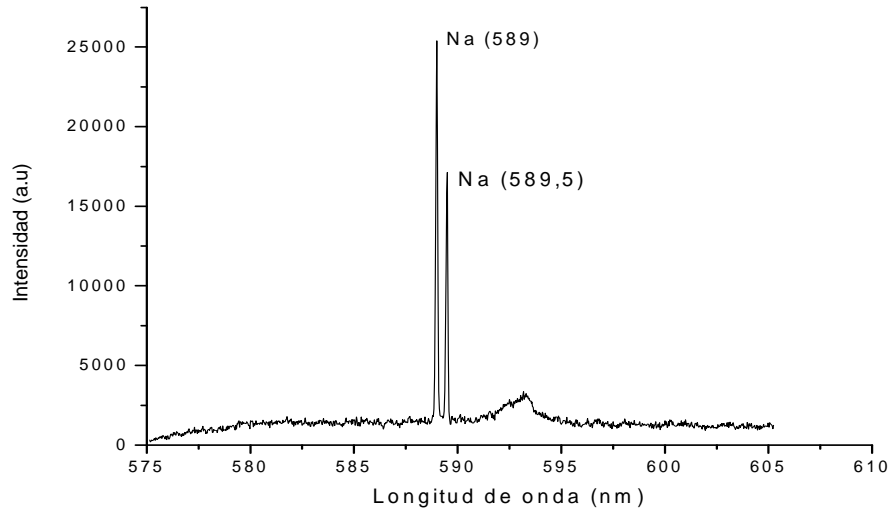
Fuente: Autor Del Proyecto.

El flujo elegido para la inyección de la muestra fue el correspondiente al rotulo 3 de 0,047 mL/s. Con este valor además de obtener señales suficientemente intensa se ahorra el gasto de las muestras.

4.2. RESULTADOS DE EXPERIMENTOS EN AIRE.

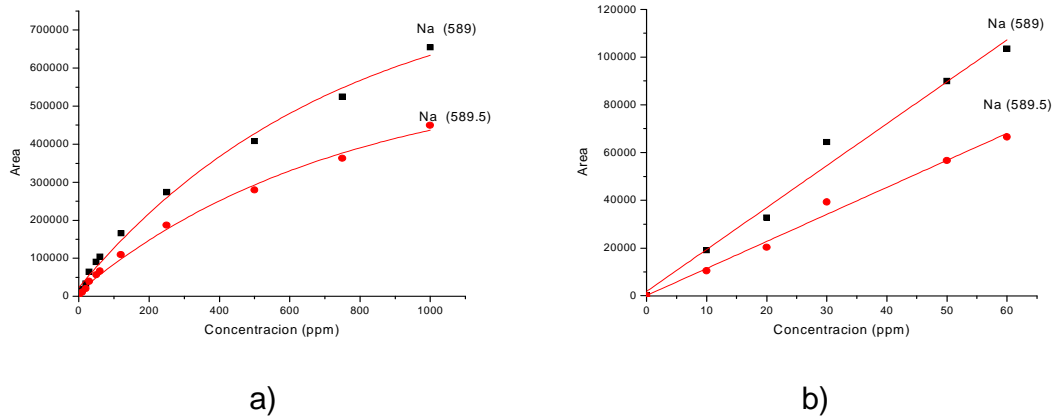
Una vez definido el flujo de inyección de la muestra se procedió a la construcción de las curvas de calibración para cada uno de los metales en soluciones acuosas. Los experimentos se realizaron utilizando aire como gas nebulizador. Se obtuvieron los siguientes resultados.

Figura 21. Espectro de una solución acuosa de Na de 60 ppm. Gas aspersor aire.



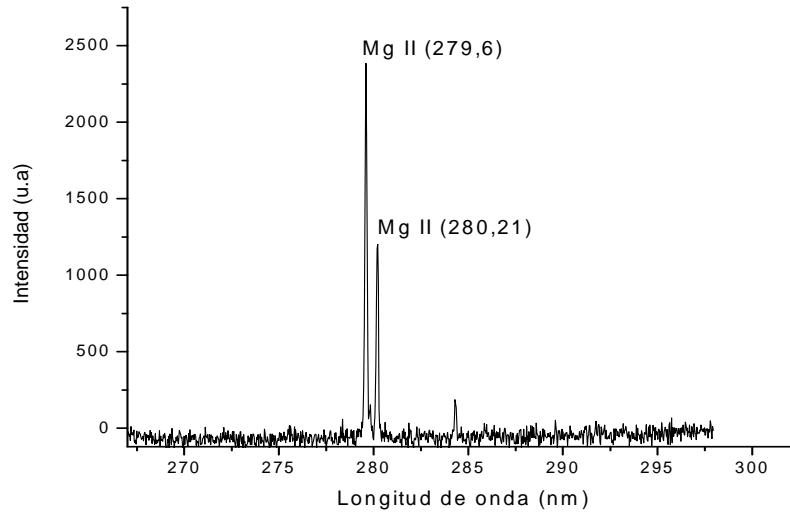
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura 22. Curvas de concentración del Na. Rango de concentraciones (a): 10-1000 ppm, (b):10-60 ppm. Gas aspersor aire.



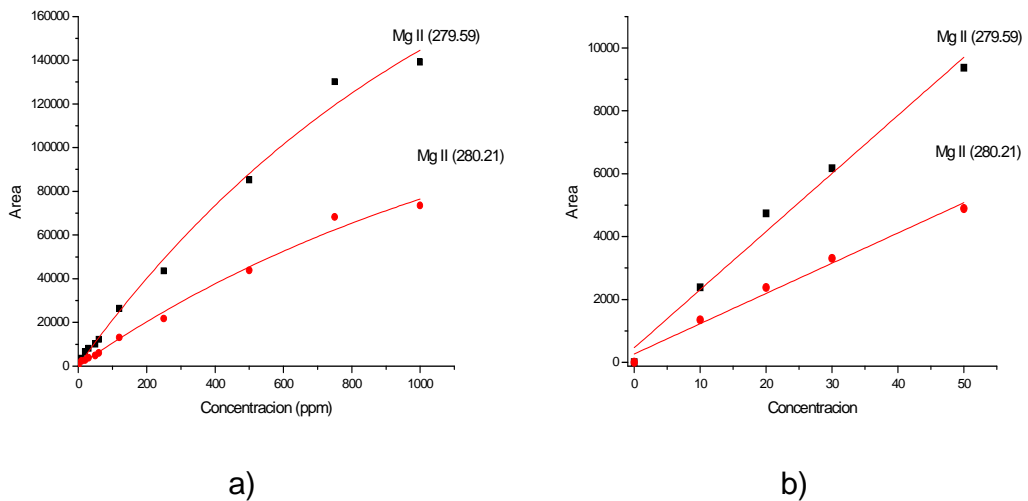
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura 23. Espectro de una solución acuosa de Mg de 60 ppm. Gas aspensor aire



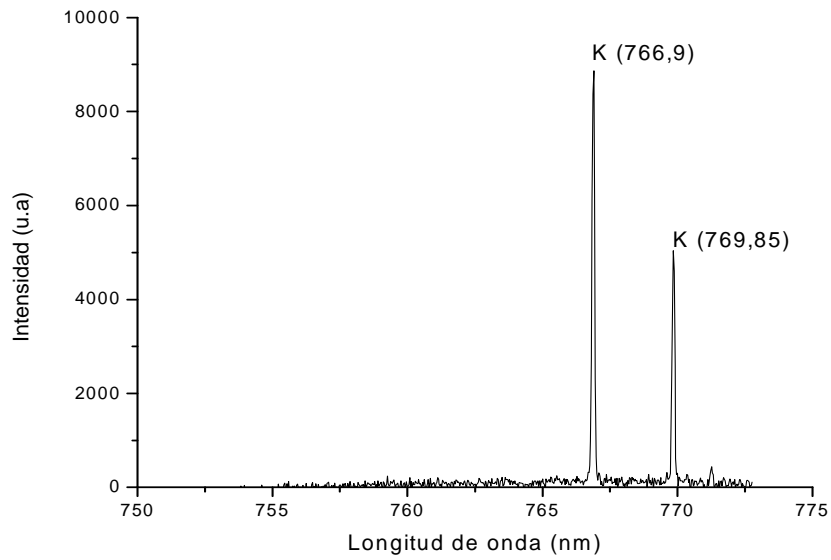
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura 24. Curvas de concentración del Mg. Rango de concentraciones (a): 10-1000 ppm, (b):10-60 ppm. Gas aspensor aire.



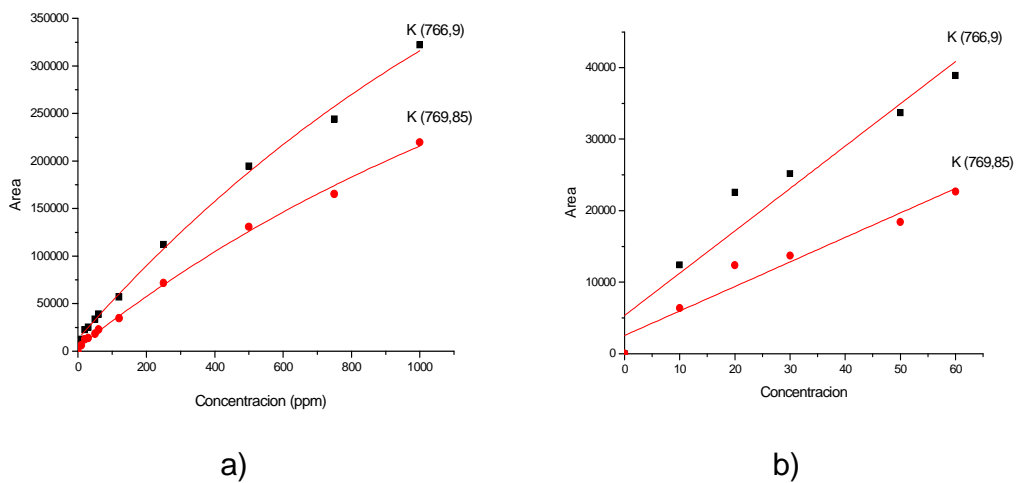
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura 25. Espectro de una solución acuosa del K de 50 ppm. Gas aspersor aire.



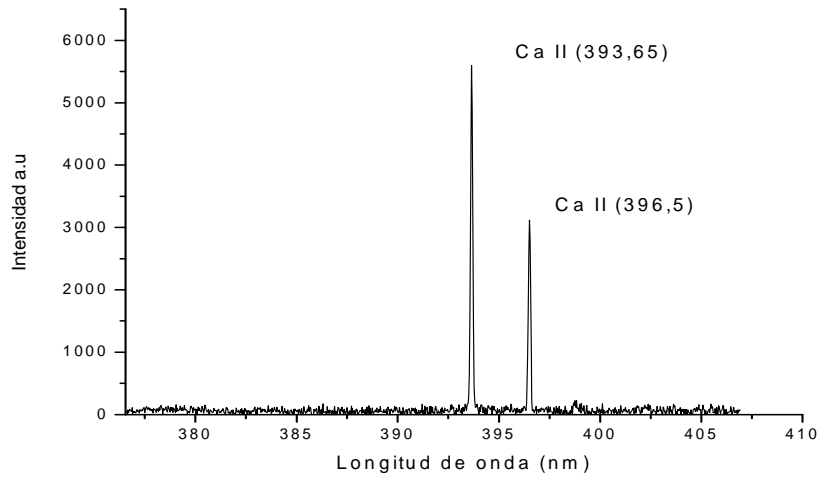
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura 26. Curvas de concentración del K. Rango de concentraciones (a): 10-1000 ppm, (b):10-60 ppm. Gas aspersor aire.



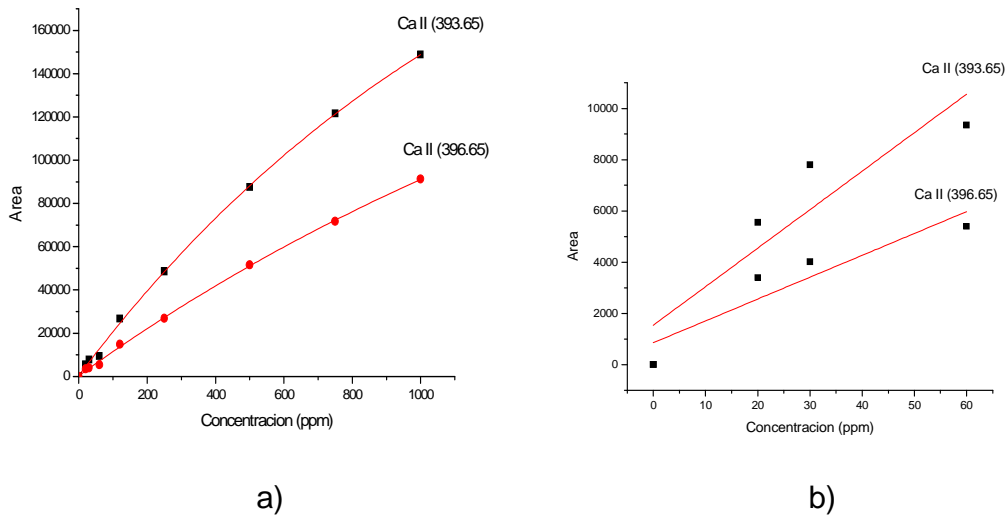
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura 27. Espectro de una solución acuosa de Ca de 120 ppm. Gas aspersor aire.



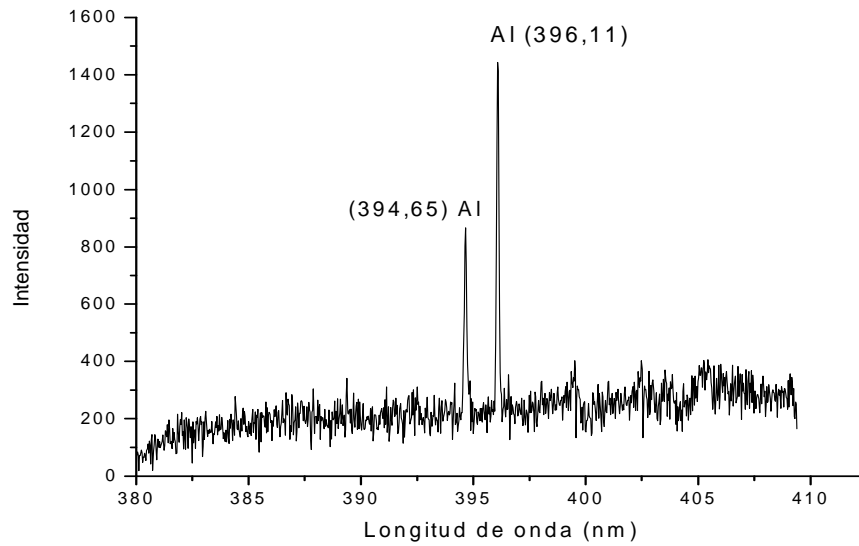
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura 28. Curvas de concentración del Ca. Rango de concentraciones (a): 10-1000 ppm, (b):10-60 ppm. Gas aspersor aire.



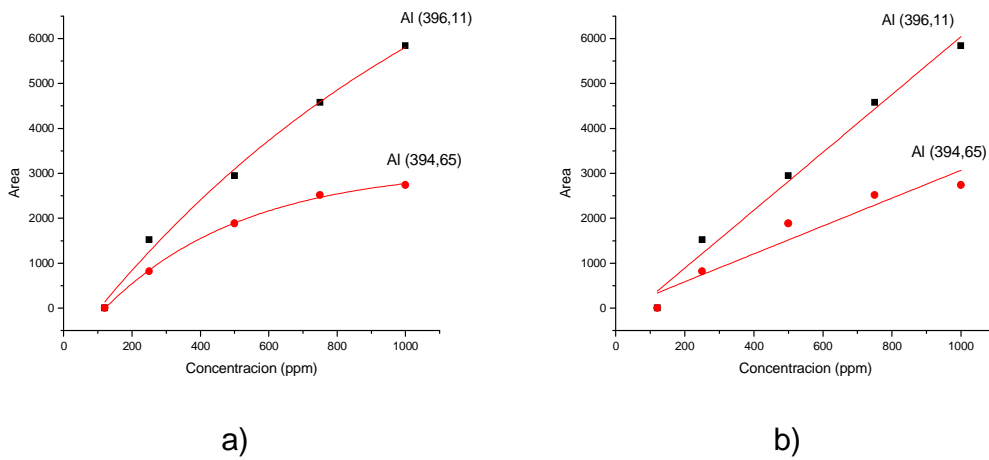
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura 29. Espectro de una solución acuosa de Al de 1000 ppm. Gas aspersor aire.



Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura 30. Curvas de concentración del Al. Rango de concentraciones (a): 250-1000 ppm, (b):250-1000 ppm. Gas aspersor aire.



Fuente: Autor Del Proyecto.

Los resultado de la linealidad de las curvas (R^2) así como del cálculo de los limites de detección y desviación estándar relativa aparecen en la tabla 3 para cada una de las líneas de los metales obtenidas en experimentos con LIBS empleando aire en el sistema de nebulización

Tabla 3. Resumen de los resultados de los análisis LIBS de metales en soluciones acuosa utilizando aire en el sistema a de nebulización.

Metal	Líneas (nm)	%RSD	R²	3σ_B	Pendiente (s)	LOD=3σ_B /s
Na	589,0	2-10	0,980	382,32	1755,75	0,21
	589,5	2-11	0,987	382,32	1132,16	0,33
Mg	279,59	4-13	0,981	95,21	184,80	0,51
	280,21	5-13	0,987	95,21	96,20	0,98
K	766,9	2-9	0,915	322,89	592,04	0,545
	769,85	2-10	0,932	322,89	342,77	0,942
Ca	393,65	2-10	0,763	154,02	150,2	
	396,5	5-13	0,797	154,02	85,28	
Al	396,08	3-16	0,981	103,16	6,44	16,0
	394,65	6-9	0,897	103,16	3,10	33,2

Fuente: Autor Del Proyecto.

Como se puede observar en cada unas de las gráficas de literal (a), En el caso del Na, Mg y K, al cubrir un intervalo de concentraciones amplio, de 10 a 1000 ppm, se obtienen trazos curvilíneos en la curvas de concentración. Al tomar solo concentraciones bajas, de 10-60ppm se obtienen rectas con coeficientes de correlación relativamente altos. En el caso del Ca, la linealidad de la rectas son bajas en el intervalo de concentración de 10-60 ppm, esto probablemente se deba a fenómenos de autoabsorción del Ca al interior del plasma.. Para el Al ocurre que a concentraciones menores de 100 ppm no es detectado y una de sus líneas

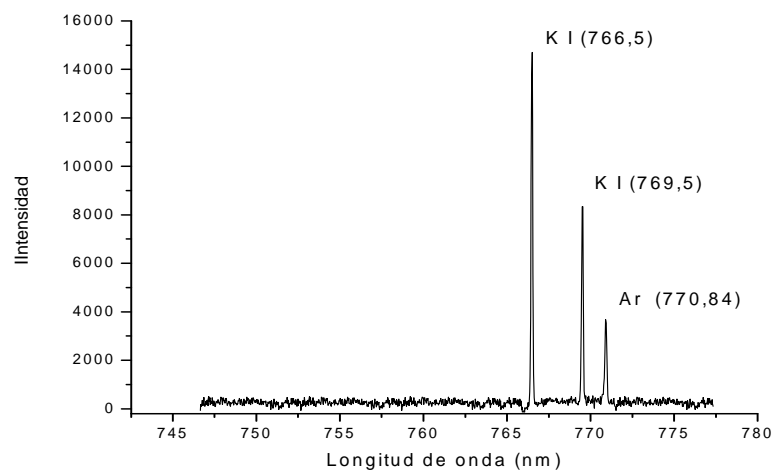
(396,11) tiene un comportamiento lineal mientras que la otra (394.65), se ajusta más a un trazos curvilíneo que propiamente a una recta.

En la tercera columna de la tabla 3 se observa, para cada uno de los metales, la desviación estándar relativa (%RSD) de sus líneas representativas. En general, los valores oscilan, para los metales sensibles (K, Na, Mg y Ca), ente de 2% al 15 %.

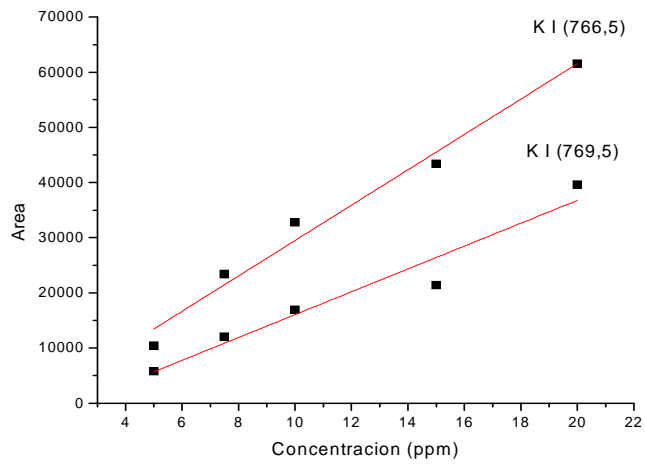
4.3. RESULTADOS DE EXPERIMENTOS EN ARGÓN.

Después de realizar los experimentos con aire, se empleó argón en el sistema de nebulización para el estudio solo de soluciones de K Y Mg. Los siguientes espectros ilustran los resultados obtenidos.

Figura 31. (a) Espectro de una solución acuosa de potasio de 20 ppm. (b) Curva de concentración de potasio en atmósfera de argón, rango de concentraciones 5-20 ppm



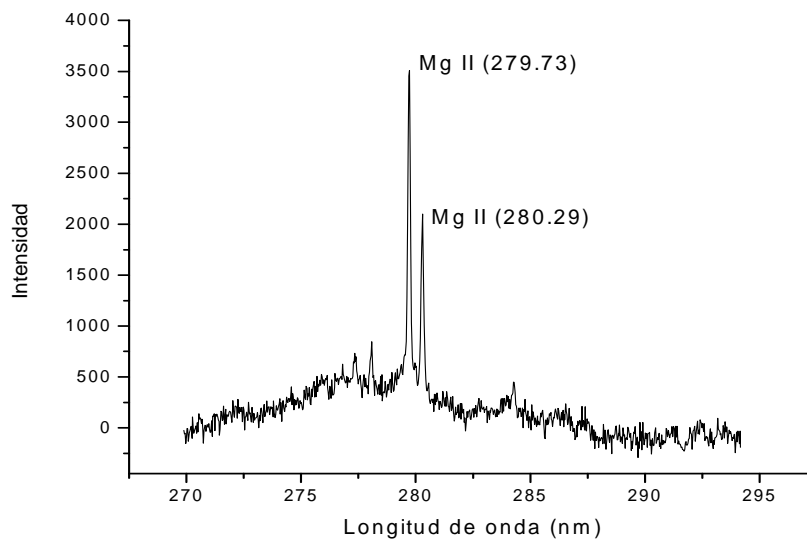
a)



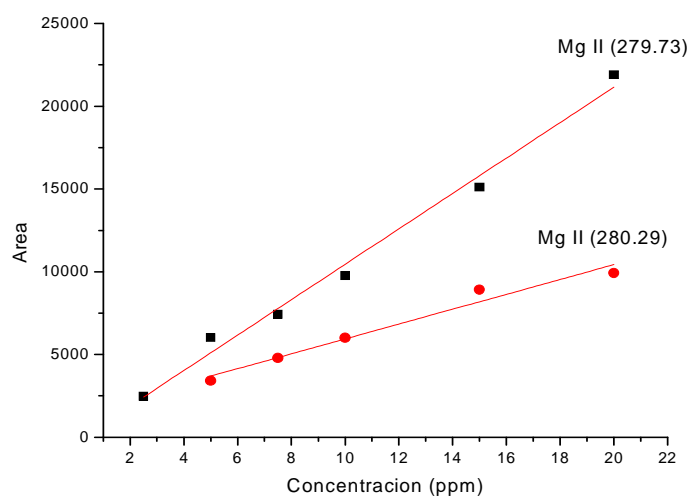
b)

Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura 32. (a) Espectro de una solución acuosa de Magnesio de 15 ppm. (b) Curva de concentración de Magnesio en atmosfera de argón, rango de concentraciones 2-20 ppm.



a)



b)

Fuente: Autor Del Proyecto.

Los resultados de la linealidad de las curvas (R^2) así como del cálculo de los límites de detección y desviación estándar relativa aparecen en la tabla 4 para cada una de las líneas del K y Mg obtenidas en experimentos con LIBS empleando argón en el sistema de nebulización

Tabla 4. Resumen de los resultados de los análisis de soluciones acuosas de K y Mg por LIBS utilizando argón en el sistema de nebulización.

Metal	Líneas (nm)	%RSD	R	$3\sigma_B$	Pendiente (s)	LOD= $3\sigma_B / s$
Mg	279.73	2-15	0,98735	217,370854	1070,23132	0,20310642
	280.29	5-15	0,96155	217,370854	448,99535	0,48412718
K	766,5	3-11	0,9751	336,5836	3206,06037	0,104984
	769,5	6-17	0,92896	336,5836	2071,00479	0,162522

Fuente: Autor Del Proyecto.

En el rango de concentraciones de 2-20ppm se alcanzan a obtener, para ambos metales, curvas de concentración con buenos coeficientes de correlación tal como

se observa en la cuarta columna de la tabla 4. De igual forma se obtienen valores de RSD que oscilan 2-16% comparables a los obtenidos con aire.

4.4. CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA

4.4.1. Equilibrio Termodinámico Local

La descripción del plasma empieza por tratar de caracterizar las propiedades del conjunto de átomos, moléculas, electrones e iones que conforman la chispa láser en lugar de las especies individuales. Si el equilibrio termodinámico existe, entonces las propiedades del plasma, las poblaciones relativas de los niveles de energía, y la distribución de la velocidad de las partículas, puede ser descrita mediante el concepto de temperatura. Sin embargo, el equilibrio termodinámico rara vez es completo, por lo que los físicos se han conformado con una aproximación útil, equilibrio termodinámico local (ETL). Todo lo que se exige es que el equilibrio ocurra en pequeñas regiones del espacio, aunque puede ser algo diferente de una región a otra [19].

Muchos métodos han sido descritos para la determinación de la temperatura del plasma basado en la intensidad de una línea, absoluta o relativa. Dependiendo de las condiciones experimentales algunos métodos son más convenientes que otros. Siempre que se cumplan las condiciones de equilibrio termodinámico local (ETL), la temperatura del plasma puede ser calculada a partir de la relación de las intensidades de un par de líneas originarias de diferentes niveles superiores de un mismo elemento o estado ionizado. De hecho, asumiendo que la población de los niveles obedece la distribución de Boltzman, la integral total en el espectro de la emisividad ($W m^{-3} s^{-1}$) correspondiente a la transición de un nivel más alto de energía (i) a un nivel más bajo (j) esta dado por la siguiente ecuación:

$$e_{ij} = \left(\frac{hc}{4\pi}\right) \frac{A_{ij}g_i}{\lambda_{ij}U^s(T)} n^s e^{\frac{-E_i}{kT}} \quad (1)$$

Donde, e_{ij} : Especie (iónica o neutra), g_i : Grado de degeneración (peso estadístico). E_i : Nivel de energía (i) en estado excitado, n^s : Número total de partículas de la especie s , k : Constante de Boltzman ($8,617 \times 10^{-5}$ eV/K), T : Temperatura absoluta, $U^s(T) = \sum_0^i g_i e^{-E_i/kT}$: función de partición, A_{ij} : Probabilidad de la transición, c : Velocidad de la Luz, λ_{ij} : Longitud de onda de la transición.

Con un detector típicamente usado en las mediciones de LIBS, una alternativa de la fórmula en términos de la integral de la intensidad de la línea (número de transiciones por unidad de volumen por unidad de tiempo) es:

$$I_{ij} = n_i^s A_{ij} = \frac{A_{ij}g_i}{U^s(T)} n^s e^{\frac{-E_i}{kT}} \quad (2)$$

Donde, n_i^s : Número total de partículas de la especie s en un estado excitado i .

Ahora, considerando dos líneas λ_{ij} y λ_{mn} , de la misma especie, caracterizadas por estados excitados de diferentes valores de energía ($E_i \neq E_m$), la relación de las intensidades relativas puede ser usada para calcular la temperatura:

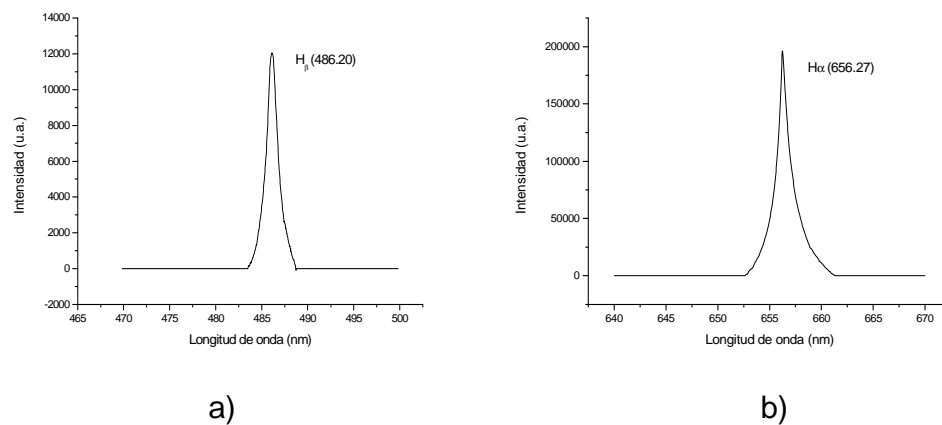
$$T = \frac{E_i - E_m}{k \ln \left(\frac{I_{mn} A_{ij} g_i}{I_{ij} A_{mn} g_m} \right)} \quad (3)$$

Para la selección de un par de líneas, es aconsejable escoger dos líneas lo más cerca posible en longitudes de onda y lo más apartada posible en niveles de energía excitado, Esto, para limitar el error que pueda introducir la respuesta del aparato, así como también, minimizar las pequeñas fluctuaciones de las emisiones del plasma.

El cálculo de la temperatura del plasma, en nebulización con aire, se realizó teniendo en cuenta la relación de Boltzman modificada según ecuación (3) y los datos espectroscópicos del par de líneas del Hidrógeno H_{α} Y H_{β} (figura 33) que aparece consignados en la tabla 6.

Se obtuvo un valor de 5568 K.

Figura 33. Espectro de las líneas del hidrógeno, a) H_{β} y b) H_{α} .



Fuente: Autor Del Proyecto.

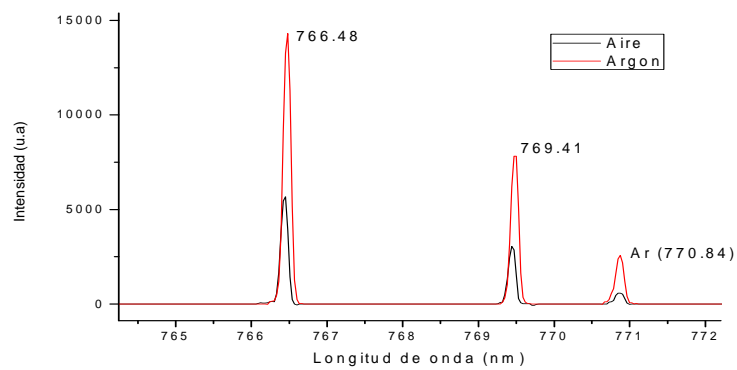
Tabla 5. Datos espectroscópicos de H_{α} y H_{β} [5]

Línea	λ	Area	$E_1(\text{eV})$	$E_2(\text{eV})$	A_{21}	g_1	g_2
H_{α}	656.27	$I_{ij}(14033700)$	$E_j(10.15)$	$E_i(12.09)$	$A_{ij}(0.41)$	$g_j(4)$	$g_i(6)$
H_{β}	486.13	$I_{mn}(726635,52652)$	$E_n(10.15)$	$E_m(12.75)$	$A_{mn}(0.084)$	$g_n(4)$	$g_m(6)$

4.5. COMPARACIÓN ENTRE EXPERIMENTO EN AIRE Y ARGÓN

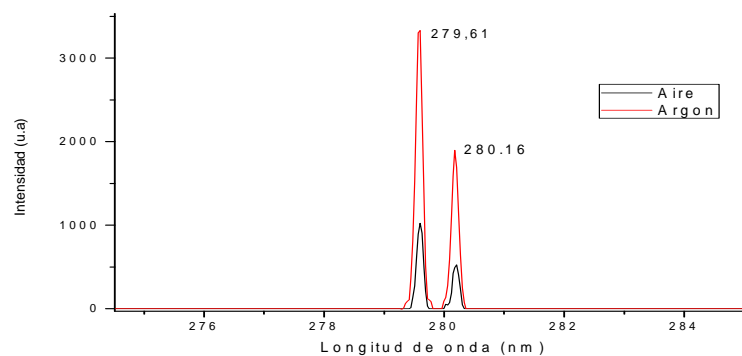
En los siguientes espectros se comparan para el K y el Mg las intensidades de sus líneas obtenidas en aire y argón.

Figura 34. Comparación de las líneas de K de una solución de 20 ppm en experimento LIBS con aire y con argón.



Fuente: Autor Del Proyecto.

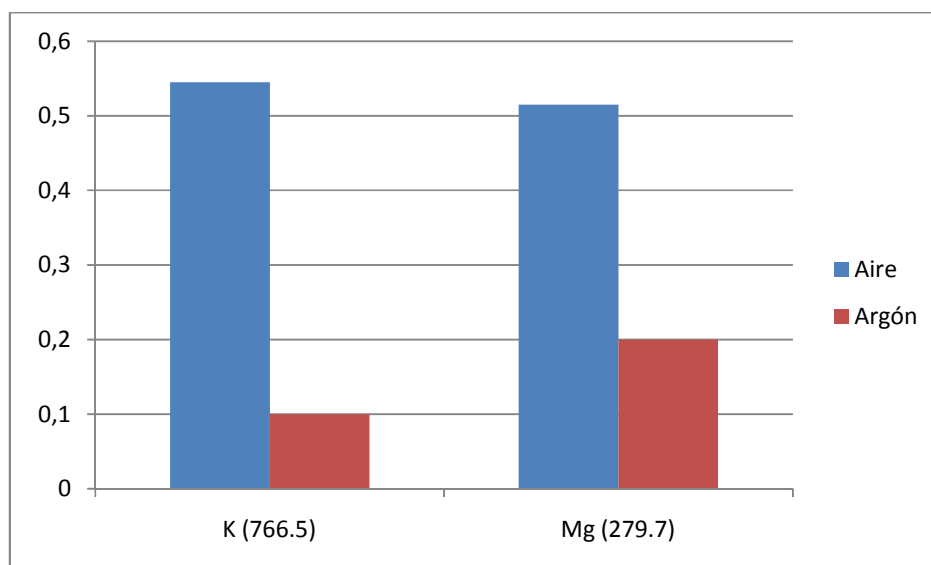
Figura 35. Comparación de las líneas de Mg de una solución de 20 ppm en experimento con LIBS empleando primero aire después argón.



Fuente: Autor Del Proyecto.

Como se puede observar en los anteriores espectros, al utilizar argón en el sistema de nebulización, las intensidades de las líneas obtenidas son aproximadamente tres veces más intensas que al emplear aire. Esto se debe a que el plasma creado en argón presenta una mayor temperatura y un mayor grado de ionización que en aire. De esta manera, el plasma en argón tiene un tiempo de vida media más largo, reflejándose en líneas más intensas.

Figura 36. Comparación de los límites de detección obtenidos en aire y argón para K Y Mg.



Fuente: Autor Del Proyecto.

En la anterior figura, se observa como los límites de detección obtenidos, al emplear argón en el sistema de nebulización, son algunas décimas menores que al utilizar aire. Esto es consecuencia directa del aumento de la sensibilidad (figura 34, 35), al emplear argón en el sistema de medición.

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados del análisis de soluciones acuosas nebulizadas por espectroscopía de plasma inducida por láser, podemos concluir que:

En este trabajo fue demostrada la posibilidad de la creación de un montaje que incorpora un sistema de nebulización neumática para el análisis de soluciones acuosas por LIBS, ya que efectivamente la nebulización, al prevenir el “*splashing*”, posibilita la creación de un plasma con buenas características analíticas, al obtener, para los metales sensibles (Na, K, Mg Y Ca), señales bastantes repetibles, resueltas e intensas, con valores de RSD de 2-10%, y además, valores de límite de detección de orden de las décimas de ppm

Al utilizar argón en el sistema de nebulización se obtienen señales aproximadamente tres veces más intensas que al utilizar aire, con lo que se pueden detectar concentraciones muchos más bajas. Sin embargo, los límites de detección obtenidos al utilizar argón son en general, unas pocas decimas (0,4 ppm) menores que al utilizar aire, decremento que no compensa el costo que implica utilizar argón en el sistema de medición.

6. RECOMENDACIONES

Extender este mismo estudio al análisis de otras matrices líquidas (aceites, grasas, etc.) y a otros metales, en lo posible menos sensibles, y mirar el efecto de la matriz mediante el análisis simultáneo de varios elementos teniendo en cuenta variables temporales de resolución.

Realizar un estudio comparativo con otras técnicas como absorción atómica y plasma de acoplamiento inductivo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] MIZIOLEK, Andrezej; PALLESCHI, Vincenzo and SCHECHTER, Israel. Láser-incuded breakdown spectroscopy. 1 ed. New York : El autor, 2006. P. 122-170.
- [2] LEVINE, Ira N. Química cuántica. 5 ed. Madrid: Pearson educación, 2001. 714 p.
- [3] SALZMAN, David. Atomic physics in hot plasmas. New York: J. Briman, 1998. P. 77-82
- [4] HOLLAS, J. Michael. Modern spectroscopy. 4 ed. West Sussex: John Wiley & Sons. 2004. P. 27, 28, 29
- [5] B. Gharfi and M.A. Harith. Panoramic láser-induced breakdown spectrometry of water. En: spectrochimica acta part B. 57 (2002); p. 1141-1153.
- [6] E.L.GROVE. Analytical emission spectroscopy. New York: El autor, 1972. v.2, p. 106-122.
- [7] LOUIS, St-Onge *et al.* Rapid analysis of liquid formulation containing sodium chloride using láser-induce breakdown spectroscopy. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis 36 (2004) 277-284.
- [8] HUANG, Jer-Shing; KE, Ching-Bin and LIN King-Chuen. Matrix effect on emission/current correlated analysis in láser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets. Spectrochimica Acta part B 59 (2003) 502-56

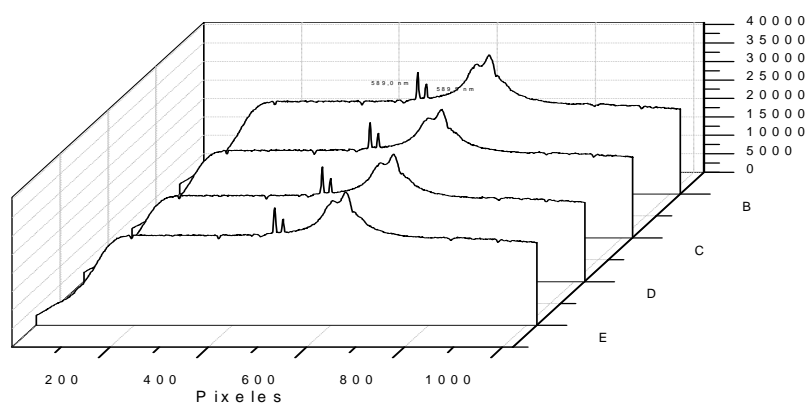
- [9] HUANG, Jer-Shing; KE, Ching-Bin and LIN King-Chueⁿ. Láser induced breakdown spectroscopy in analysis Al³⁺ liquid droplets: on-line preconcentration by used ion fow-injection manifold. *Spectrochimica Acta* 581 (2007) 303-308.
- [10] A.N. Zaidel *et al.* Tables of spectral lines. 3 ed. New York: EI autor. 1970. P 753-761.
- [11] P. Fichet; A. Toussanint and J.-F Wagner. Láser-induced breakdown spectroscopy: A tool for analysis of different types of liquids. *Appl. Phys. A* 69 [Suppl], 591-592 (1999).
- [12] Z. Chen *et al.* Fast and sensitive trace metal analysisi in aqueous solutions by láser- induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates, *Spectrochimica Acta Parte b* 63 (2008) 64-68.
- [13] P. Yaroshchyk *et al.* Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS The use of paper substrates and a comparison between single and double-pulse LIBS. *Spectrochimica acta Part B* 60 (2005) 1482-1485.
- [14] L. St-Onge *et al.* Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using láser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Pharmaceutical and biomedical analysis* 36 (2004) 277-284.
- [15] MARIO, Gaviria. El láser. Washington:Eva V. Chesneau. 1976. P. 118.
- [16] P. Fichet *et al.* Quantitative elemental determination in water and oil by láser induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* 429 (2001) 269–278.

- [17] SKOOG, Douglas; F. JAMES, Holler y TIMOTHY A., Nieman. Principios de análisis instrumental. 5 ed. Madrid, España : McGraw-HILL, 2001. 108 p.
- [18] TKACHENKO, Nikolai V. Optical spectroscopy: Methods and instrumentations. Oxford:Elsevier. 2006. 876 p.
- [19] CREMERS, David A. and RADZIEMSKI, Leon J. Handbook of láser-induced breakdown spectroscopy. The Atrium: John Wiley & Son. 2006.
- [20] K.A. Rubinson and J.F. Rubinson. Análisis instrumental. Madrid: PEARSON EDUCATION. 2001. 872 p.
- [21] BROEKAERT, José A. Analytical Atomic spectrometry with flames and plasma. WILEY-VCH : Weinheim 2002. P. 50-250.
- [22] VILLABONA MONSALVE, Juan. Estudio elemental en líquidos por espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS), Bucaramanga, 2006. 73 p. Trabajo de grado (Químico). Universidad industrial de Santander. Facultad de ciencias. Area de espectroscopía
- [23] S. M. ANGEL *et al.* Láser-Induced Breakdown Spectroscopy. *s.l.*
- [24] A.R RODRIGEZ y J.Z ROMAN. Espectroscopía. Madrid : PEARSON, 2004. p 91.
- [25] L. A. A.-TURJULLO, A. FERRERO AND J. J. LÁSERNA. Preliminary Studies on stand-off láser induced breakdown spectroscopy detection of aerosols. J. Anal. At. Spectrometry, (2008), 23, 885-888

- [26] C. GAUTIER, *et al.* Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for láser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 975-986.
- [27] DE GIACOMO, M. D. AGLIO and O. DE PASCALE. Single pulse-láser induced Breakdown spectroscopy in aqueous solution *Appl Phys. A* 79, (2004), 125, 128.
- [28] J.P. VILLABONA. Compositional analysis of aqueous solution by láser-induced plasma spectroscopy. *Revista Mexicana de física* **54** (2008) 464-467.

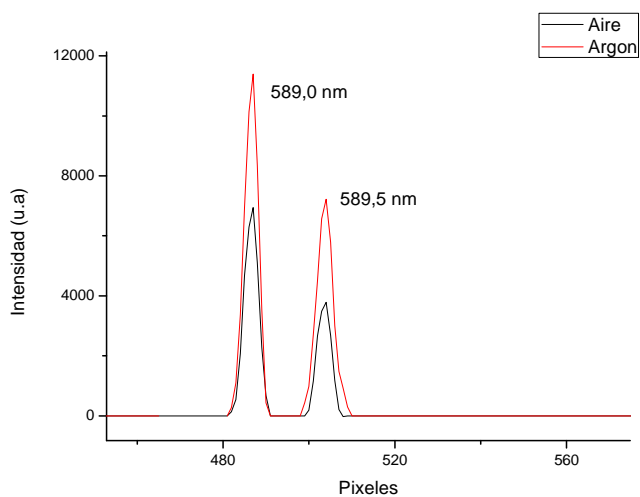
8. ANEXOS.

Figura A1. Espectros de Na de una solución de 20 ppm, utilizando argón en el sistema de nebulización. No se restó el blanco



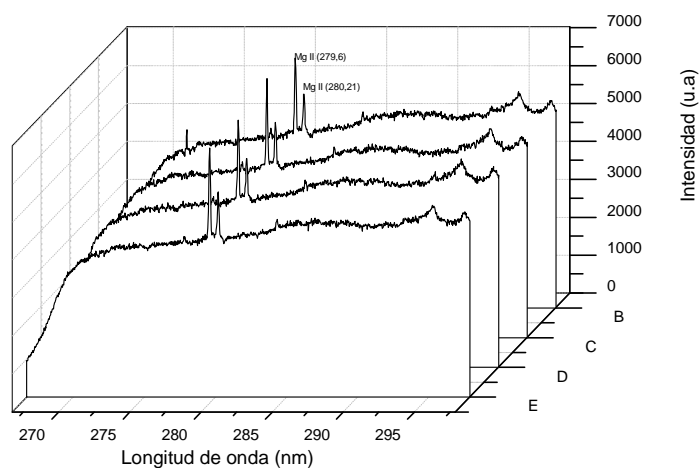
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura A2. Comparación de las líneas de Na de una solución de 20 ppm, obtenidas en argón y en aire.



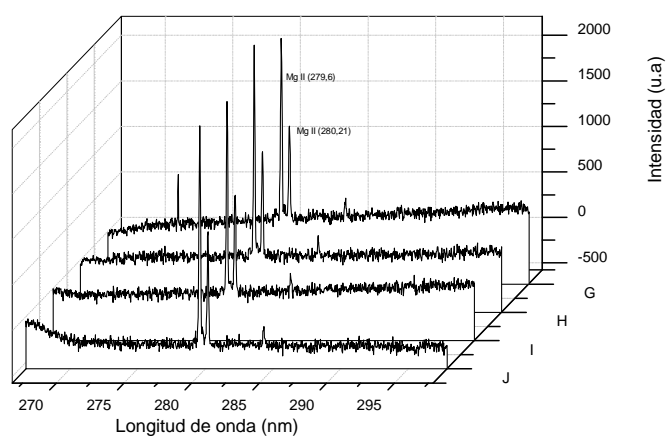
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura A3. Espectros de una solución de Mg de 50 ppm. No se restó el blanco.
Gas aspersor aire.



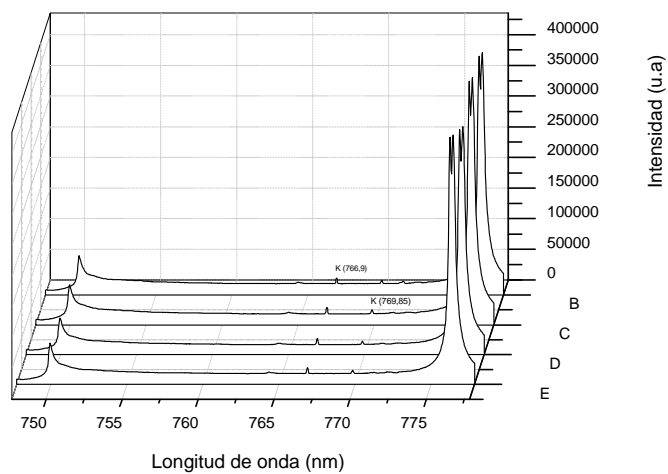
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura A4. Espectros de una solución de Mg de 50 ppm. Se restó el blanco. Gas aspersor aire.



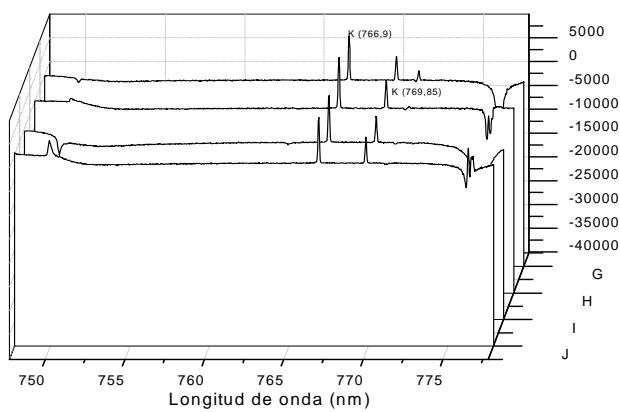
Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura A5. Espectros de una solución de K de 60 ppm. No se restó el blanco. Gas aspersor aire.



Fuente: Autor Del Proyecto.

Figura A6. Espectros de una solución de K de 60 ppm. Se restó el blanco. Gas aspersor aire.



Fuente: Autor Del Proyecto.