

**ESTUDIO ELEMENTAL EN LÍQUIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA
INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)**

JUAN PABLO VILLABONA MONSALVE

**Bucaramanga
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
2006**

**ESTUDIO ELEMENTAL EN LÍQUIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA
INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)**

JUAN PABLO VILLABONA MONSALVE

Trabajo de grado presentado como
Requisito parcial para optar al título de
Químico.

Director:
ENRIQUE MEJIA OSPINO
Dr. Ciencias Químicas

Bucaramanga
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
2006

***“A mi familia que quiero mucho,
a Anita Maria y a todos los que
se esfuerzan cada día por ser mejores....”***

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos los que de cualquier forma han contribuido a mi formación como persona y profesional, muy especialmente a:

Mis padres **Maria Josefa** y **Luís Alberto** por su amor, sacrificio y enseñanzas.

A mis hermanos **Luís Alberto**, **Norma**, **Ciro Alfonso**, **Alexander**, **Olga Lucia** y **Juan Carlos** que es como un hermano para mí, a ellos por su cariño y la admiración que les tengo.

Al Dr. **Enrique Mejia Ospino**, por sus enseñanzas y apoyo para la realización de este proyecto, además de ser un ejemplo a seguir como persona y científico.

Al profesor **Rafael Cabanzo Hernández**, por sus valiosos consejos.

A mis compañeros del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular.

A **Sandra Milena Santafé**, por apoyarme y ayudarme a ser mejor.

A mis amigos de carrera por los días y noches de esfuerzos y alegrías.

TABLA DE CONTENIDO

	Pagina
INTRODUCCIÓN	12
1. MARCO TEÓRICO	14
1.1 RADIACIÓN LÁSER	14
<i>1.1.1 Monocromaticidad.</i>	14
<i>1.1.2 Direccionalidad.</i>	14
<i>1.1.3 Coherencia.</i>	14
1.2 DESCRIPCIÓN DEL LÁSER	14
<i>1.2.1 Emisión y absorción de la luz</i>	15
<i>1.2.2 Inversión de la población</i>	16
1.3 GENERACIÓN DE UN HAZ LÁSER	17
1.4 Nd:YAG COMO MEDIO ACTIVO	19
1.5 INTERACCIÓN LÁSER- MATERIA	20
<i>1.5.1 Equilibrio termodinámico local</i>	21
1.6 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA	23
1.7 LIBS COMO TÉCNICA DE IDENTIFICACIÓN ELEMENTAL	23
1.8 ANALISIS CUANTITATIVO	25
<i>1.8.1 Limite de detección</i>	25
2. ESTADO DEL ARTE	27
3. DISEÑO METODOLÓGICO	34
3.1 EFECTOS DEL SPLASH Y LAS ONDAS DE CHOQUE	35

3.2 EQUIPOS Y MONTAJES	36
3.3 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES	37
3.4 TRATAMIENTO DE LOS ESPECTROS	38
4. RESULTADOS	41
4.1 ANALISIS CUALITATIVO ELEMENTAL	41
4.2 REFINACION DE LOS ESPECTROS Y ANALISIS	42
4.3 EXPERIMENTOS A 532 nm	45
4.4 EXPERIMENTOS A 1064 nm	51
4.5 COMPARACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A 532 Y 1064 nm	52
<i>4.5.1 Comparación de los LOD, R^2 y la sensibilidad de cada elemento</i>	53
4.6 CALCULO DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA	55
<i>4.6.1 Temperatura del plasma a 532 nm</i>	56
<i>4.6.2 Temperatura del plasma a 1064 nm</i>	58
5. CONCLUSIONES	60
6. RECOMENDACIONES	62
7. BIBLIOGRAFIA	63
8. ANEXO 1. ESPECTROS A 532 nm ENSAYO 1	66
9. ANEXO 2. ESPECTROS A 1064 nm ENSAYO 2	70

TABLA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Esquema de cuatro niveles de energía donde se puede dar la Inversión de la población	17
Figura 2. Esquema de un láser	18
Figura 3. Niveles de energía para el Nd^{+3}	19
Figura 4. Mecanismos de interacción láser materia	21
Figura 5. Espectros de emisión de plasma de una tarjeta de aluminio y plasma generado en una solución acuosa de Mg y Na	24
Figura 6. Esquema general de un montaje para realizar LIBS en muestras líquidas	28
Figura 7. Montaje experimental para el análisis de líquidos	34
Figura 8. Portamuestras usados	35
Figura 9. Montaje usado para contrarrestar el efecto del splashing sobre el lente de enfoque	36
Figura 10. Fotografía del montaje experimental usado, ángulo de incidencia 90 grados	37
Figura 11. Diagrama de flujo del trabajo experimental y el análisis de espectros	40
Figura 12. Espectros de emisión de una solución 0.031 M de Na_2SO_4 obtenidos con las condiciones del ensayo 1	43
Figura 13. Espectro de emisión Na_2SO_4 0.031 M	44
Figura 14. Curva de calibración de soluciones acuosas de Na_2SO_4 , 532 nm	45
Figura 15. Curva de calibración de soluciones acuosas de MgSO_4 , 532 nm	46
Figura 16. Curva de calibración de soluciones acuosas de CaCl_2 , 532 nm	46
Figura 17. Curva de calibración de soluciones acuosas de KCl, 532 nm	46
Figura 18. Curva de calibración de soluciones acuosas de SrCl_2 , 532 nm	47

Figura 19. Curva de calibración de soluciones acuosas de Na ₂ SO ₄ , 1064 nm	49
Figura 20. Curva de calibración de soluciones acuosas de MgSO ₄ , 1064 nm	49
Figura 21. Curva de calibración de soluciones acuosas de CaCl ₂ , 1064 nm	49
Figura 22. Líneas de emisión del K obtenidas a 532 nm, 0.743 M	50
Figura 23. Comparación de espectros obtenidos a 1064 y 532 nm, para el K 1 M	50
Figura 24. Comparación de espectros obtenidos a 1064 y 532 nm, para el K 2.5 M	51
Figura 25. Líneas de emisión del estroncio obtenidas a $\lambda_{\text{Láser}} = 532$ y 1064nm	52
Figura 26. Parámetros analíticos para el Na a 532 y 1064 nm	53
Figura 27. Parámetros analíticos para el Mg a 532 y 1064 nm	54
Figura 28. Parámetros analíticos para el Ca a 532 y 1064 nm	54
Figura 29. Espectro de emisión a $\lambda_{\text{láser}} = 532$ nm de Na ₂ SO ₄ 0.124 M, usado para la determinación de la temperatura del plasma	56
Figura 30. Espectro de emisión a $\lambda_{\text{láser}} = 532$ nm de KCl 0.5 M, , usado para la determinación de la temperatura del plasma	57
Figura 31. Espectro de emisión a $\lambda_{\text{láser}} = 532$ nm de SrCl ₂ 0.2 M, , usado para la determinación de la temperatura del plasma	57
Figura 32. Espectro de emisión a $\lambda_{\text{láser}} = 1064$ nm de Na ₂ SO ₄ 0.124 M, , usado para la determinación de la temperatura del plasma	58
Figura 33. Espectro de emisión a $\lambda_{\text{láser}} = 1064$ nm de MgSO ₄ 0.028 M, , usado para la determinación de la temperatura del plasma	59

FIGURAS EN ANEXOS

	Pagina
Figura A.1.1. Espectros Na_2SO_4 0,0311 M, 532 nm	66
Figura A.1.2. Espectros Na_2SO_4 0,124 M, 532 nm	66
Figura A.1.3. Espectros CaCl_2 0,052 M, 532 nm	67
Figura A.1.4. Espectros CaCl_2 0,71 M, 532 nm	67
Figura A.1.5. Espectros MgSO_4 0,084 M, 532 nm	68
Figura A.1.6. Espectros KCl 0,743 M, 532 nm	68
Figura A.1.7. Espectros KCl 2,5 M, 532 nm	69
Figura A.1.8. Espectros SrCl_2 0,349 M, 532 nm	69
Figura A.2.1. Espectros Na_2SO_4 0,0311 M, 1064 nm	70
Figura A.2.1. Espectros Na_2SO_4 0,313 M, 1064 nm	70
Figura A.2.3. Espectros CaCl_2 0,052 M, 1064 nm	71
Figura A.2.4. Espectros CaCl_2 0,71 M, 1064 nm	71
Figura A.2.5. Espectros MgSO_4 0,084 M, 1064 nm	72
Figura A.2.6. Espectros KCl 2,5 M, 1064 nm	72
Figura A.2.7. Espectros SrCl_2 0,349 M, 1064 nm	73

LISTA DE TABLAS

	Pagina
Tabla 1. Parámetros experimentales de los ensayos realizados	38
Tabla 2. Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión observadas	42
Tabla 3. Áreas relativas de los espectros tomados para cada una de las soluciones de Na ₂ SO ₄	44
Tabla 4. Límites de detección para los ensayos a 532 nm	45
Tabla 5. Límites de detección para los ensayos a 1064 nm	52
Tabla 6. Parámetros para la determinación de la temperatura del plasma a 532 nm	58
Tabla 7. Parámetros para la determinación de la temperatura del plasma a 1064 nm	59

ESTUDIO ELEMENTAL EN LÍQUIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)*

Palabras clave: LIBS, Análisis Elemental, Espectroscopia de emisión atómica.

Se usó Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS ó LIBS) para evaluar el potencial de la técnica en la determinación cuantitativa de elementos en soluciones acuosas. Para la construcción de curvas de calibración y estimar el limite de detección (LOD) de las medidas, se usaron soluciones acuosas estándar de distinta concentración, que se prepararon disolviendo CaCl_2 , KCl , MgSO_4 , Na_2SO_4 y SrCl_2 en volúmenes conocidos de agua destilada. Las curvas obtenidas presentan un comportamiento dependiente del analito. También, se determinó la temperatura del plasma a partir de los espectros obtenidos con un solo pulso láser. Se usó el primer y segundo armónico (1064 y 532 nm) de un láser Q-switched Nd:YAG (INDI, Spectra Physics) como fuente de excitación para generar el plasma en la superficie del líquido. Las emisiones del plasma fueron recolectadas con una fibra óptica de cuarzo y introducidas dentro de un espectrómetro (HR4000, Ocean Optics) tipo Czerny-Turner de cruzamiento simétrico. Las muestras fueron colocadas dentro de una celda de cuarzo, el haz fue enfocado con un ángulo de inclinación de 90° con respecto a la superficie del líquido, usando un prisma de ángulos rectos, y a través de un lente de cuarzo ($f \sim 50$ mm). Para evitar el problema del splashing, se usó el láser en el modo single-shoot. Con el fin de proteger los componentes ópticos en las cercanías del splashing es necesario usar una ventana de zafiro sobre la celda.

* Proyecto de grado

ELEMENTARY STUDY IN LIQUIDS BY LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)*

Keywords: LIBS, Elemental analysis, Atomic emission spectroscopy

Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS or LIPS) has been used to evaluate the potentiality of the technique for the determination quantitative of elements in aqueous solutions. For construction of the calibration curves and estimate the limit of detection (LOD) of the measurements, standard aqueous solutions of different concentrations have been prepared by dissolving CaCl_2 , KCl , MgSO_4 , Na_2SO_4 , and SrCl_2 in known volumes distilled water. The obtained curves present behavior analyte-dependent. Also, we determine plasma temperature from the spectra obtained with a single-pulse. We have used fundamental and second harmonic (1064 and 532 nm) from Q-switched Nd:YAG laser (INDI, Spectra Physics) as excitation sources to generate laser-induced plasma on the surface of the liquid. The plasma emission are collected with a quartz optical fiber and introduced into a symmetrical crossed Czerny-Turner spectrometer (HR4000, Ocean Optics). The sample was placed into of quartz cuvette, the focused beam was tilted at an angle of 90° to the water surface with a right angles prism, through a quartz lens ($f \sim 50$ mm). To avoid splashing problem, we used the laser in the single-pulse mode. In order to shield the optical components in the vicinity from splashing is necessary using a sapphire window over the cuvette.

* Project of degree.

INTRODUCCIÓN

La técnica LIBS (Laser – Induced – Breakdown - Spectroscopy) está basada en el análisis de las líneas de emisión de un plasma inducido por láser, ésta técnica combina la generación de un plasma con un láser y la espectroscopia de emisión atómica.

El equipo necesario para la obtención de un espectro de emisión por LIBS consiste en una fuente pulsada de radiación láser, sistemas ópticos para enfocar el haz láser y recolectar la radiación emitida por el plasma, un espectrógrafo y un detector de la radiación.

Ésta técnica se ha aplicado ampliamente en el estudio de muestras sólidas y gaseosas, sin embargo presenta algunas limitaciones para el análisis de líquidos, ya que al generar el plasma sobre la superficie de un líquido se pueden presentar fenómenos que opacan la emisión del plasma y/o desenfocan el haz láser. En éste trabajo se determinó bajo qué parámetros la emisión del plasma es más intensa y da un espectro de calidad analítica.

En el capítulo uno se hace una revisión acerca de los fundamentos teóricos de la técnica entre ellos: características de la radiación láser, fenómenos que se dan en la interacción radiación láser – materia, especialmente los que contribuyen en la formación del plasma, bases de la espectroscopia de emisión atómica y como se pueden calcular límites de detección, finalmente se presenta la ecuación de Boltzman para el cálculo de las temperaturas del plasma, bajo condiciones de equilibrio termodinámico local (LTE).

El capítulo dos es una exploración detallada de los avances más recientes de las aplicaciones de LIBS en líquidos y los aportes más relevantes a éste trabajo.

En los capítulos tres y cuatro se describen los equipos y montajes usados para implementar la técnica en el estudio de líquidos, los resultados obtenidos en el

análisis de soluciones acuosas y las temperaturas calculadas de los plasmas formados, con longitudes de onda del láser de 532 y 1064 nm.

Usando una celda de cuarzo como portamuestra se tomaron espectros de distintas soluciones (sales de Na, Ca, Mg, K y Sr disueltas en agua), se construyeron curvas de calibración para cada elemento (a partir de áreas relativas) trabajando con longitudes de onda del láser de 532 y 1064 nm, y se evaluó su factor de correlación, la pendiente y se calculó el límite de detección; para el Na, K y Sr se obtuvieron mejores resultados a 532 nm, mientras que a 1064 nm se alcanzaron mejores resultados para el Mg y Ca.

Adicionalmente, con el fin de conocer las características del plasma se determinó la temperatura del plasma a cada longitud de onda del láser (532 y 1064 nm). Estas medidas se realizaron a partir de los espectros de soluciones que presentaban líneas de emisión del H bien definidas.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 RADIACIÓN LÁSER

Láser es el acrónimo en inglés de las palabras Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, la luz se considera como la porción del espectro electromagnético entre la radiación infrarroja y la radiación ultravioleta. La radiación láser se caracteriza por su monocromaticidad, direccionalidad y coherencia estas tres propiedades hacen de un rayo láser una fuente de radiación muy intensa y por eso se habla de amplificación de la luz por medio de la emisión estimulada de la radiación.

1.1.1 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 una sola longitud de onda, mas adelante se explicara como se logra que el elemento activo emita radiación de una sola longitud de onda.

1.1.2 Direccionalidad. Las fuentes de luz corrientes como un bombillo o el sol emiten radiación en todas las direcciones, en un haz láser la radiación es colimada y viaja en una sección de área transversal reducida.

1.1.3 Coherencia. Todas las ondas de radiación de un láser entran en interferencia pero lo hacen en fase, éste fenómeno es en últimas el que causa la alta intensidad del haz.

1.2 DESCRIPCIÓN DEL LÁSER ^[1]

Antes de entrar a describir los parámetros con los que se caracteriza un haz láser es necesario revisar algunos conceptos de cómo se produce ésta radiación y algunas de las teorías que explican éste fenómeno.

1.2.1 Emisión y absorción de la luz. La teoría atómica actual describe al átomo como un sistema neutro compuesto de un núcleo con uno o mas electrones girando a su alrededor, estos electrones ocupan cada uno un orbital distinto, los cuales, según la teoría cuántica, representan la probabilidad de encontrar al electrón en alguna posición relativa al núcleo. La energía de cada electrón depende del orbital que ocupa, y a su vez la energía total del átomo, es decir el nivel de energía depende de la distribución de los electrones en los orbitales disponibles, de esta forma se concibe el átomo como un arreglo de niveles de energía, donde el arreglo con la menor energía es llamado el estado fundamental y los estados de energía superior se denominan estados excitados los cuales se alcanzan por excitación a través de fuerzas externas.

Las transiciones de un estado a otro ocurren cuando el átomo emite o absorbe energía, las transiciones a un nivel mayor pueden ser causadas por la colisión del átomo ya sea con un electrón libre o con un átomo excitado. Las transiciones a un nivel mayor o un nivel menor de energía, pueden ocurrir, por la absorción o emisión de un fotón de luz respectivamente.

La diferencia de energía entre dos estados cuando hay una transición estimulada por fotones esta dada por:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia asociada al fotón, y E_2 y E_1 son respectivamente las energías del estado final e inicial. A partir de esta ecuación se puede calcular la frecuencia del fotón emitido cuando el átomo pasa de un estado de mayor a uno de menor energía espontáneamente:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

El paso de E_2 a E_1 (con $E_2 > E_1$) se puede dar ya sea por transferencia de la energía cinética del átomo excitado a otro átomo, o por la emisión de un fotón. El principio de emisión estimulada se basa en la emisión de un fotón de frecuencia ν , al interaccionar un fotón de ésta misma frecuencia con un átomo excitado, el resultado final es la emisión de un par de fotones con la misma frecuencia,

dirección y en fase. El láser es el resultado de la mezcla de los fenómenos de emisión espontánea y estimulada bajo las condiciones adecuadas para producir la amplificación de la luz. A continuación se describen estas condiciones.

1.2.2 Inversión de la población. La absorción neta de una determinada frecuencia está dada por la diferencia entre las velocidades de absorción V_A y la velocidad de emisión espontánea V_E , a esa frecuencia. V_A es proporcional a N_1 (Número de átomos en el estado basal) y a la probabilidad P_1 de que ocurra la transición. V_E es proporcional a N_2 (numero de átomos en el estado excitado) y a la probabilidad P_2 de que ocurra la transición. El coeficiente de absorción depende solamente de la diferencia entre N_1 y N_2 , y el flujo de la onda incidente. Cuando un material está en equilibrio térmico, existe una distribución de Boltzman de los niveles de energía y la mayoría de los átomos se encuentran en el estado basal de energía, de esta forma, la velocidad de absorción de todas las frecuencias excede la de emisión y el coeficiente de absorción de una cierta frecuencia es positivo. Sin embargo, en un sistema que tenga tres o mas niveles de energía, y la relación entre estos niveles cumpla ciertas condiciones descritas a continuación, una transición adicional puede lograr la inversión de la población $N_2 > N_1$.

La Figura 1 muestra un modelo de cuatro niveles donde se pueden dar transiciones láser. Un fotón de frecuencia ν_1 excita un átomo de E_1 (estado basal) a E_4 , si $P(E_4 \rightarrow E_3)$ (probabilidad de la transición del estado 3 al estado 4) es mayor que $P(E_4 \rightarrow E_1)$, y si E_4 es muy inestable, con un tiempo de vida muy corto, el átomo decae casi inmediatamente al estado E_3 . Ahora, si E_3 es un estado metaestable la población de éste aumentara rápidamente desde E_4 .

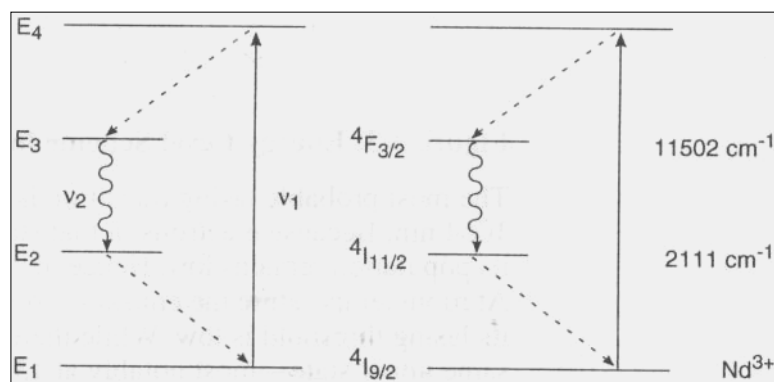


Figura 1. Esquema de cuatro niveles de energía donde se puede dar la inversión de la población¹.

El átomo eventualmente decae del estado E_3 al estado E_2 emitiendo un fotón de frecuencia ν_2 , ahora si E_2 es inestable los átomos decaen rápidamente al estado E_1 , manteniéndose así baja la población en E_2 y por tanto decae la velocidad de absorción de ν_2 , de esta forma la población de E_3 es mayor que la de E_2 , si se cumplen estas condiciones se dice que a ocurrido una inversión de la población. Bajo estas condiciones el coeficiente de absorción de ν_2 es negativo, luego la luz con frecuencia ν_2 que pase por este medio activo será amplificada y a mayor inversión de la población mayor será el factor de amplificación.

1.3 GENERACIÓN DE UN HAZ LÁSER ^[2]

En la figura 2 se muestra el esquema de un láser. El tubo contiene el medio activo. Éste se escoge de manera que sus niveles de energía proporcionen radiación en la frecuencia de interés. Por ejemplo, se usan gases como la mezcla de helio-neón, de bióxido de carbono, etc. La inversión de la población. Se logra por medio de una descarga de radiofrecuencia, proporcionada por el excitador externo.

¹Tomado de Quanta - Ray INDI pulsed Nd:YAG laser user's manual, Cáp. 3

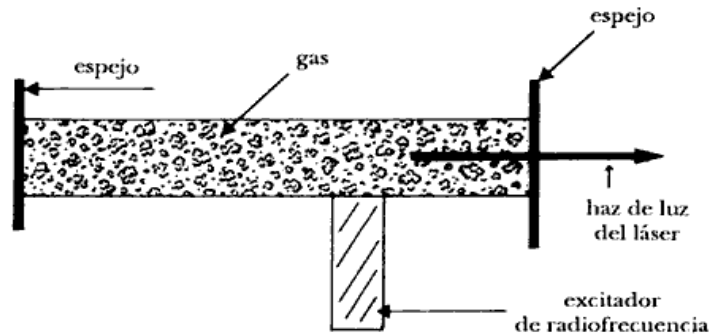


Figura 2. Esquema de un láser².

Para lograr fotones con la misma fase se hace lo siguiente: en cada extremo del tubo se coloca un espejo, si hay dos fotones que tengan una diferencia de fase no nula, cuando interfieren dan lugar a una radiación de intensidad menor. A medida que se van reflejando, esta radiación va interfiriendo una con otra, también desfasada, hasta que después de cierto tiempo su intensidad es prácticamente nula. Así quedan sólo aquellos fotones que están precisamente en fase.

Una vez que los átomos empiezan a emitir por inducción, la intensidad de la radiación aumenta porque únicamente interfieren fotones que tienen la misma fase. Además, los espejos reflejan la luz de regreso a la muestra con el fin de que la intensidad de radiación presente sea grande y así aumente la probabilidad de la emisión estimulada por otros átomos excitados en la sustancia. De hecho, éste es un mecanismo de retroalimentación. De esta manera, la luz así generada alcanza intensidades muy altas.

El láser que usaremos en nuestro estudio es un láser Nd:YAG a continuación describiremos en qué consiste éste medio activo.

² Tomado de Braun. E, *Electromagnetismo de la ciencia a la tecnología*, Cáp. 30

1.4 Nd:YAG COMO MEDIO ACTIVO^[2]

El medio activo de un láser Nd:YAG es un granate de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio, en la figura 3 se muestran los niveles de energía comparados con los mostrados en la figura 1. El medio activo es el Nd^{+3} que es bombeado ópticamente con una lámpara flash. Los electrones excitados rápidamente caen al nivel $F_{3/2}$ (nivel superior de la transición láser) donde permanecen un tiempo relativamente largo (cerca de 230 μs), la transición mas probable es al estado $I_{11/2}$ emitiendo un fotón de 1064nm, los electrones en el estado $I_{11/2}$ pasan rápidamente al estado fundamental por lo tanto el numero de electrones en este estado es bajo entonces se cumple que $N_{F_{3/2}} > N_{I_{11/2}}$, logrando fácilmente la inversión de la población. El láser en si comprende el medio activo y un resonador que emite un pulso láser cada vez que la lámpara se dispara.

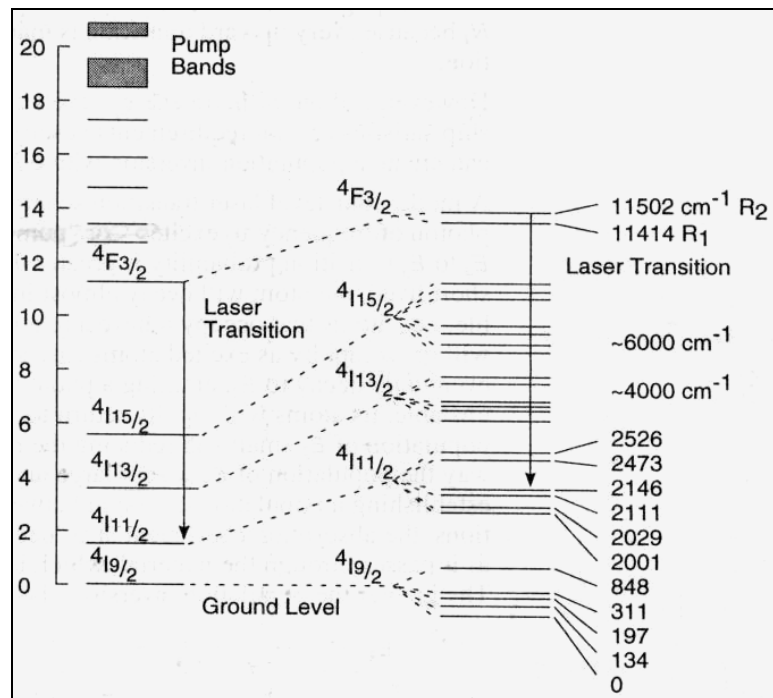


Figura 3. Niveles de energía para el Nd^{+3} ³

³ Tomado de Quanta - Ray INDI pulsed Nd:YAG laser user's manual, Pág. 3.

Sin embargo, la duración del pulso puede ser larga, casi igual que la duración del flash de la lámpara, causando una baja potencia del haz, cuando se adiciona un interruptor (Q-Switch) al resonador para cortar el pulso, la potencia del pico de salida se aumenta drásticamente.

1.5 INTERACCIÓN LÁSER- MATERIA ^[3]

Los fenómenos que se presentan al interaccionar una muestra con la radiación láser dependen de las características tanto del láser como de la muestra, es decir longitud de onda, potencia, número de pulsos y ángulo de incidencia del haz láser, así como estado de agregación (sólido, líquido o gas), composición química y estructura interna (organización a nivel atómico) de la muestra. Estos parámetros influyen directamente en si la radiación es absorbida o no por la muestra.

Al enfocar el haz láser de alta potencia sobre un área pequeña de la superficie de la muestra ésta se calienta instantáneamente y el material es evaporado. Esto ocurre durante el ancho temporal del pulso láser. Como consecuencia del calentamiento de las capas superiores se generan grandes diferencias de presión, y el material explota, es decir la cantidad de energía entregada por la radiación láser en un tiempo tan corto no logra ser disipada por la superficie del material, entonces las partículas del material son expulsadas, estas partículas aun tienen mucha energía y se pueden generar procesos de disociación, excitación e ionización que conducirán a la formación de un plasma. La generación del plasma no puede ser descrita por un sólo modelo, se considera que la formación de éste es la combinación de procesos de evaporación de material, absorción de energía térmica, procesos de excitación directa de los átomos, entre otros. En la figura 4 se muestra un esquema de los procesos que sufre el material al interaccionar con el haz láser hasta la formación de un plasma.

El rompimiento directo se refiere a procesos en los cuales la absorción de energía es tan alta que la estructura del material no logra disiparla, y átomos, iones o moléculas son expulsados instantáneamente.

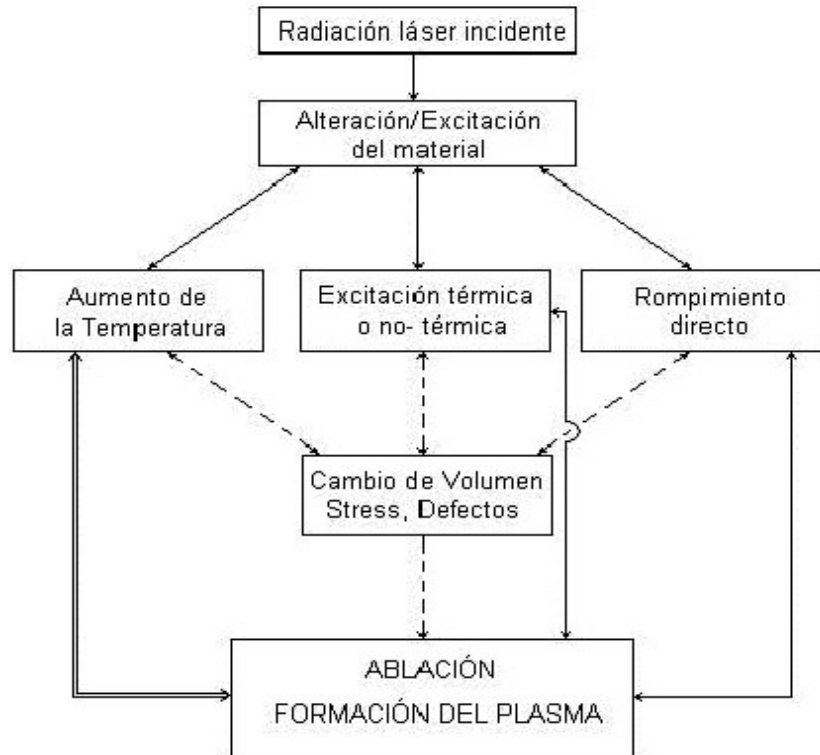


Figura 4. Mecanismos de interacción láser materia⁴.

1.5.1 Equilibrio termodinámico local

Debido a todos los procesos de absorción, emisión, calentamiento, ionización, vaporización etc. El plasma es un sistema heterogéneo en el cual no hay condiciones de equilibrio total, sin embargo se pueden asumir regiones del plasma en las que las distribuciones de las propiedades se encuentran en equilibrio, se dice que estas regiones se encuentran en equilibrio termodinámico local (LTE)^[4].

Esta aproximación permite modelar plasmas, y localmente se deben cumplir las siguientes condiciones:

⁴ Tomado de Ortiz, H, Blanco, F, *Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS Y LA-ICP-AES*, p 21

- Las temperaturas de ionización, excitación y disociación de todas las especies deben ser iguales
- La energía cinética de todas las partículas con una temperatura común, debe ser descritas por distribuciones de Maxwell sin importar su masa y carga.
- Las velocidades de excitación-relajación y ionización-recombinación deben ser aproximadamente iguales, las diferencias entre estas velocidades representan procesos radiativos y calentamiento de Joule

Bajo las condiciones de LTE, los electrones dominan las velocidades de los procesos, la intensidad media I_λ de la línea de emisión de una especie se puede derivar de la ecuación de Boltzman así ^[18]:

$$I_\lambda = F C_s \frac{A_{ki} g_k}{U_s(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{KT}\right) \quad (1)$$

Donde A_{ki} es la Probabilidad de la transición del estado k (nivel superior) al estado i (nivel inferior), g_k es el peso estadístico del nivel superior de la transición, E_k es la energía del nivel superior

T es la temperatura, K es la Constante de Boltzmann, $U_s(T)$ es la función de partición de los estados, F es un Factor experimental y C_s es la Concentración de la especie.

Reordenando la ecuación 1:

$$\ln \frac{I_\lambda}{A_{ki} g_k} = -\frac{1}{KT} E_k + \ln \frac{C_s F}{U_s(T)} \quad (2)$$

Graficando el término del lado izquierdo de la ecuación (2) vs E_k , se puede calcular la temperatura del plasma como:

$$T(K) = 1/(m * K) \quad (3)$$

Donde T es la temperatura en Kelvin, K es la constante de Boltzmann ($8.6173 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$) y m es la pendiente de la ecuación linealizada.

1.6 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA

La espectroscopia de emisión atómica se basa en el análisis de las señales espectrales emitidas por átomos o iones de un sistema durante el proceso de excitación-relajación.

El espectro obtenido es una representación de la intensidad de la emisión versus la longitud de onda o la energía de la misma. La espectroscopia atómica estudia principalmente las transiciones energéticas por las cuales se emiten fotones en las regiones del UV (ultravioleta) y el VIS (visible) del espectro electromagnético.

El sistema que nos permite analizar y clasificar la radiación es el espectrógrafo, el cual consta de un sistema óptico para recolectar y dirigir la radiación hacia la rendija de entrada de un sistema de dispersión el cual se encarga de separar la radiación en sus diferentes longitudes de onda, luego que la radiación es separada pasa a un sistema de detección que registra la señales espectrales y su intensidad.

En la figura 5a y 5b se muestran el espectro de emisión de un plasma generado al irradiar con un láser (1064nm) una placa de aluminio y el espectro obtenido al generar un plasma en una solución acuosa de Na – Mg respectivamente.

1.7 LIBS COMO TÉCNICA DE IDENTIFICACIÓN ELEMENTAL

LIBS combina la generación de un plasma (al hacer interaccionar una muestra con un haz láser de alta intensidad) con la espectroscopia de emisión atómica. Es una técnica de análisis elemental, basada en el estudio de las emisiones de un

plasma. Teniendo en cuenta que estas emisiones se dan por transiciones entre los niveles de energía de los átomos que componen la muestra, y que estas transiciones son particulares para los átomos de cada elemento, entonces, un elemento es identificado por medio de sus líneas de emisión más características.

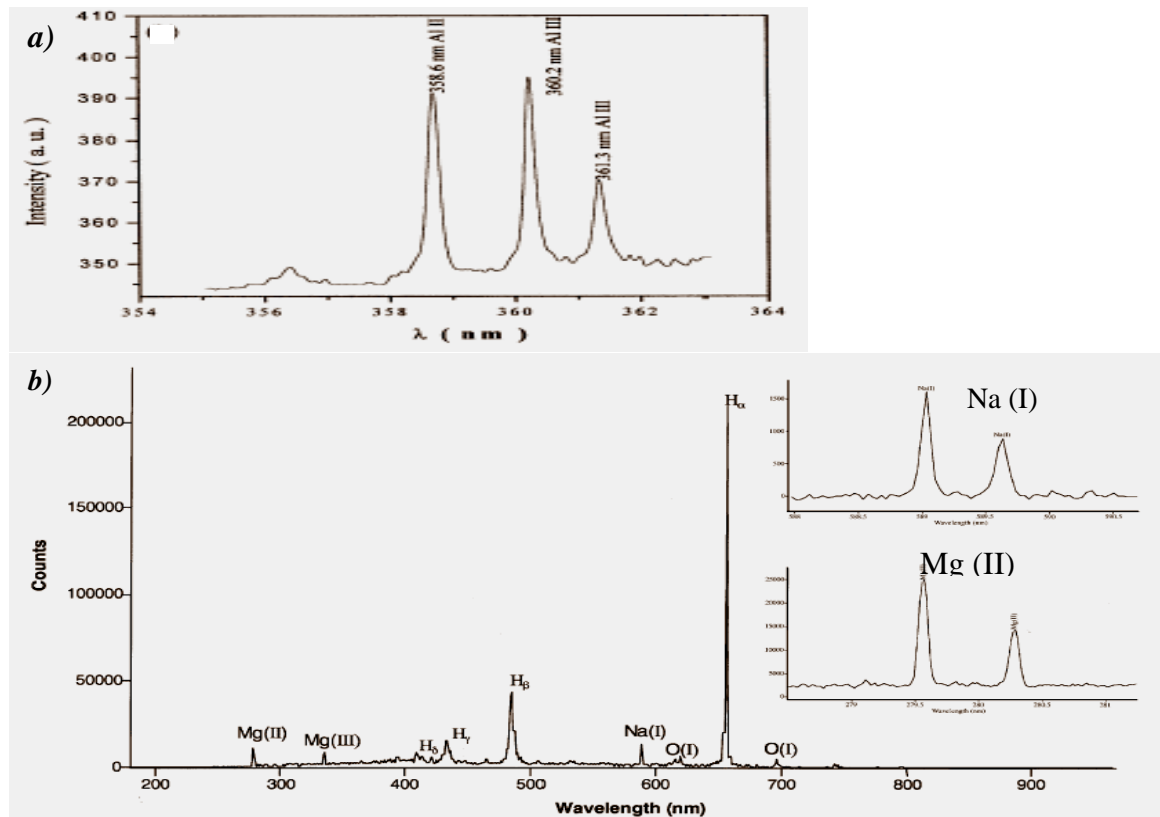


Figura 5. Espectros de emisión de **a)** plasma de una tarjeta de aluminio, **b)** plasma generado en una solución acuosa de Mg y Na⁵.

Las líneas de emisión de un elemento son diferentes a las de otro, porque las transiciones a nivel atómico también lo son. En un espectro de emisión atómica obtenido por LIBS se pueden observar muchas líneas de emisión, esto parecería una gran interferencia para poder identificar los elementos presentes, sin embargo los espectros de emisión de elementos puros han sido ampliamente estudiados y

⁵ Tomado de a) G. Abdellatif, H. Imam, *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 1157 b) B. Charfi, M.A. Arit, *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 1145

hay un criterio sencillo que nos permite determinar fácilmente si un elemento está presente en una muestra. Éste criterio dice que la probabilidad de que dos elementos coincidan en tres líneas de emisión es muy baja.

De esta forma, a cada elemento se le asignan tres líneas de emisión particulares y si estas líneas aparecen en un espectro obtenido por LIBS podemos asegurar que el elemento está presente en la muestra.

1.8 ANÁLISIS CUANTITATIVO

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, el método es más preciso.

1.8.1 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 de éste debe 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^[5]. Por tanto, a no ser que la señal analítica sea mayor que la del blanco, en un múltiplo k de la variación del blanco debida a errores aleatorios, no será posible detectar 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 del fondo, y que puede ser definida por:

$$X_L = k \sigma_B$$

Donde σ_B es la desviación estándar de la señal del 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.

2. ESTADO DEL ARTE

La Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser “LIBS” (de sus siglas en ingles Laser – Induced – Breakdown - Spectroscopy) permite determinar la composición elemental de muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Un elemento puede ser identificado a través de sus líneas de emisión, bajo este principio LIBS se basa en el análisis espectroscópico de la radiación emitida por un plasma, el cual es inducido al interaccionar la muestra con un haz láser de alta intensidad.

El plasma es generado por la concentración de energía en un área muy pequeña de la muestra durante un tiempo del orden de los milisegundos. La alta densidad de energía en un punto de la muestra durante un tiempo muy pequeño. Causa altas temperaturas, evaporación del material y procesos en los que no hay disipación térmica y se generan explosiones; todo esto contribuye a la formación del plasma.

En los años recientes, LIBS ha mostrado un gran potencial para realizar rápidamente análisis cualitativos elementales de materiales en la industria. LIBS ofrece un análisis rápido, sin preparación de la muestra y no requiere grandes cantidades de la misma ($\approx 0.1 \mu\text{g} - 1 \text{mg}$). Debido a la pequeña cantidad de material que se remueve la técnica se considera prácticamente no destructiva, además, en una sola corrida se puede hacer análisis multielemental [6-10].

El equipo para realizar el análisis es sencillo, consta de una fuente de pulsos láser, un contenedor para la muestra, un colector óptico de las emisiones del plasma y un monocromador con detector de fotones. En la figura 6 se muestra un esquema general del montaje usado para el análisis de una muestra líquida.

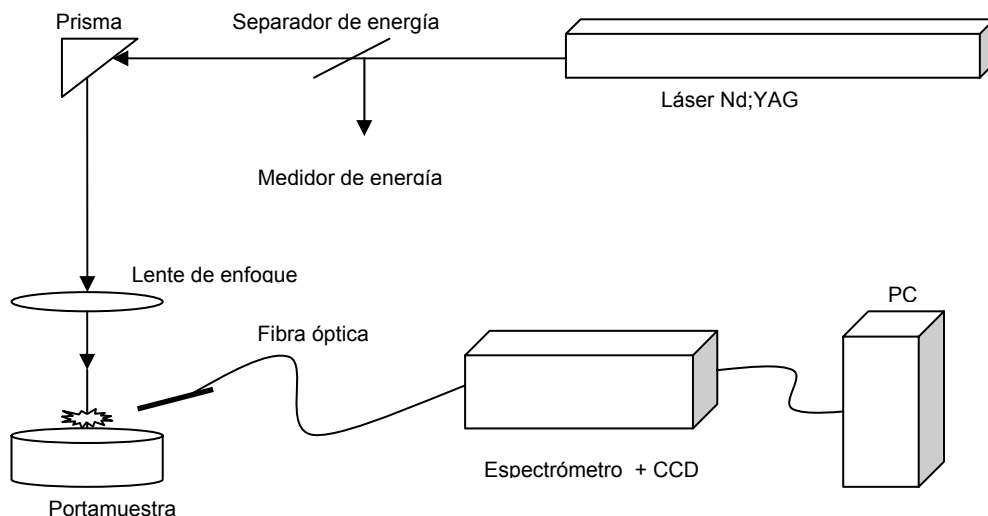


Figura 6. Esquema general de un montaje para realizar LIBS en muestras líquidas.

E. Tognoni y colaboradores [11] realizaron una revisión de los efectos al variar parámetros experimentales como: potencia y longitud de onda del haz láser, frecuencia de los pulsos, tiempo de detección, elección de geometrías experimentales, gas del ambiente del plasma y tipo de detector. Encontraron que la disociación y excitación del material removido por el láser y la intensidad de la emisión espectral dependen de la temperatura del plasma, y ésta se puede aumentar incrementando la potencia del haz láser. En general, la cantidad de material removido depende fuertemente de la longitud de onda de la radiación y su intensidad. Al variar la longitud de onda del láser y la duración del pulso, puede cambiar el mecanismo por el cual se logra la formación del plasma, éste se puede formar por el choque de electrones libres de alta energía cinética (debida a la absorción de radiación láser) con átomos en el estado fundamental o excitados, este mecanismo es llamado absorción inversa Bremsstrahlung (IB); otro mecanismo es la fotoionización de especies excitadas (PI) y si la intensidad del láser es suficientemente alta por la ionización multifotónica de átomos en el estado basal o excitado (MPI).

La versatilidad de la técnica va de la mano con las situaciones en las que se aplica, por ejemplo en la industria metalúrgica y farmacéutica, se puede hacer

LIBS remoto para determinar características de los materiales a grandes distancias, también se hacen análisis de muestras arqueológicas y marinas bajo el agua, en algunas aplicaciones se usan dos pulsos láser para obtener mejores espectros, esto entre otras configuraciones utilizadas dependiendo de lo que se quiera alcanzar con el análisis

Song y colaboradores [12] describen la técnica y algunas de sus aplicaciones, la mayoría en sólidos, donde se han realizado estudios extensivos bajo diferentes condiciones de operación y se han determinado parámetros como densidad electrónica N_e , temperatura del plasma T y forma de las líneas espectrales [13-15], sin embargo, se ha dedicado menos atención a la aplicación de LIBS en muestras líquidas ya que hay un número considerable de técnicas analíticas que ofrecen una sensibilidad mayor para el análisis de éste tipo de muestras comparado con el que ofrece LIBS.

Las dificultades para el análisis de líquidos a través de LIBS se deben principalmente a dos fenómenos, el primero de ellos llamado “*splashing*” que consiste en la formación de una pequeña nube de vapor (debido a la expulsión de material particulado) sobre la superficie del líquido, al interactuar con un haz láser de alta intensidad, éste fenómeno opaca las emisiones del plasma, el segundo fenómeno está relacionado con las ondas de choque que generan ondulaciones en la superficie del líquido y desenfocan el haz láser. Como consecuencia de estos fenómenos el tiempo de duración del plasma disminuye y la intensidad de las líneas espectrales se reduce.

Berman y Wolf [16] compararon los resultados analíticos obtenidos en la detección de Ni en agua al usar un láser Nd:YAG a 1064 y 355 nm, encontraron que al trabajar a 355 nm y una intensidad baja se obtuvieron espectros con una mejor relación entre señal y ruido. Además, después de construir la curva de calibración

para algunas líneas espectrales obtenidas con radiación UV, se observó que estas tenían una pendiente alta y un buen LOD (límite de detección).

P. Fitchet [17] y colaboradores determinaron 12 elementos a nivel de trazas entre ellos Ca, Si, Na, Zn, Cu, Al y Ni en agua y en aceite usando un láser Nd:YAG a 1064 nm (energía de 60 mJ/pulso y una frecuencia de 1- 10 Hz) el cual se disparó hacia la superficie del líquido con un ángulo de inclinación de 15°, pues se sabe que el fenómeno de splashing se puede reducir al disparar el haz láser formando un ángulo con la superficie, además se observó una mayor reproducibilidad en las medidas usando frecuencias del láser bajas (1 Hz) ya que la perturbación en el líquido fue menor. Estos dos parámetros (la inclinación del haz láser y una baja frecuencia) minimizaron los efectos de las ondas de choque y permitieron una superficie óptima para propósitos analíticos. Las curvas de calibración para las soluciones acuosas y en aceite no presentaron diferencias significativas en la reproducibilidad y los LOD, los cuales estuvieron entre 0.3 y 120 µg/mL.

Un tipo de análisis similar fue realizado por B. Charfi y M.A. Arit [18], donde determinaron Mg y Na desde concentraciones altas hasta nivel de trazas, con una configuración en la cual el haz láser (Nd:YAG, 1064 nm, 0.2 Hz) impacta sobre la superficie de la muestra líquida con un ángulo de 60°. Se determinó la concentración de varios elementos analizando la radiación comprendida entre los 200 nm y los 1000 nm con una cámara CCD intensificada a diferentes tiempos de espera, t_d (0.2-10 µs) y diferentes tiempos de exposición, t_{exp} (1 - 10 µs), en éste trabajo también se determinó T y N_e a partir de los espectros obtenidos. Las curvas de calibración presentaron un factor de correlación (R^2) de 0.98 y 0.97, con LOD de 1 y 2 µg/mL para soluciones puras de Mg y sodio respectivamente y de 1.2 y 2.5 µg/mL para cada elemento en soluciones mixtas.

J.O. Cáceres y colaboradores [19] determinaron la concentración de Na y Al en agua congelada, construyeron curvas de calibración entre 0.001 y 1% de concentración con LOD del orden de 2 ppm. La configuración que emplearon

contrarrestó significativamente el splashing de la muestra, al disparar un láser TEA-CO₂ (10 Hz, 9 - 11 μm) a 45° de la superficie del líquido se generaron burbujas analíticas las cuales fueron irradiadas con un segundo láser (Nd:YAG, 532 nm, 200 mJ, 10 Hz) para hacer las determinaciones analíticas a partir del plasma generado. La mejor relación S/N se alcanzó con $t_d = 4 \mu s$ y $t_{exp} = 5 \mu s$, el resultado más significativo de este trabajo fue la linealidad de las curvas de calibración para el sodio y el aluminio.

En los años recientes han aparecido un buen número de estudios enfocados a mejorar el análisis en líquidos [20 - 22], un ejemplo de estas mejoras es generar el plasma en el seno de la muestra, esto elimina el fenómeno de splashing originado cuando el plasma se forma en la superficie del líquido, sin embargo la mayor desventaja de este tipo de análisis es que la intensidad de la emisión del plasma disminuye debido a que el tiempo de duración de éste es extremadamente corto, usualmente 1 μs o menos.

Ho W. F.; Ng C. W.; Cheung N. H [23] evaluaron los cambios en las propiedades del plasma al variar la longitud de onda del láser, realizaron un análisis espectroquímico (T y n_e) al comparar las emisiones de un plasma generado con un láser Nd:YAG (532 nm, 3 J/cm²) y un láser Ar:F (193 nm) sobre soluciones de NaCl que fluían verticalmente a aproximadamente 25 mL/min por un tubo de 5 mm de diámetro interno, el pulso láser de 532 nm produjo emisiones intensas y continuas del plasma, eso enmascaró la señal del sodio durante los primeros 100 ns, al cambiar el tiempo de detección o la zona de recolección de la radiación no se pudo mejorar apreciablemente la relación señal ruido, usando un solo disparo láser tampoco se observaron mejoras, por otro lado el pulso láser de 193 nm generó un plasma más frío (< 1 eV) en el cual las emisiones continuas se vieron disminuidas, y S/N (relación señal/ruido) fue 100 veces mejor, consecuentemente los resultados analíticos se vieron mejorados.

K. M. Lo y N. H. Cheung [24] determinaron la concentración de Na, Ca, Ba y Pb en soluciones 0.8 M de HCl al analizar las emisiones de un plasma generado cuando se irradió un chorro líquido con un láser de ArF (193 nm, ancho de pulso = 15 ns, 40 Hz, 10 J/cm²) el mejor valor S/N se alcanzó con valores de t_d (1-2 ms) y t_w (3 - 4 ms).

Además, se determinó espectroscópicamente la temperatura y la densidad electrónica del plasma, los límites de detección para los metales fueron 0.4, 3, 7, y 300 ppb respectivamente, los resultados obtenidos demostraron que los plasmas obtenidos a bajas temperaturas (< 1 eV) por fotoionización resonante, son ideales para el análisis espectroquímico, estos plasmas se pueden obtener por ejemplo con un láser Ar:F a 193 nm.

Se han alcanzado mejoras significativas en el análisis de muestras líquidas al disparar el láser sobre flujos laminares de líquido, L. St-Onge y colaboradores [25] determinaron, de manera directa y en menos de 1 min con una precisión menor de 0.5 % R.S.D, la concentración de soluciones isotónicas de NaCl (0 - 1 % (p/v)) utilizadas en la industria farmacéutica, usaron dos pulsos láser, un primer láser se disparó sobre la superficie y generó un plasma que decayó rápidamente y formó burbujas las cuales fueron irradiadas con un segundo láser Nd:YAG (1064 nm, 10 ns, 220 mJ, 1 Hz) para originar un plasma con un tiempo de vida más largo que sirvió para propósitos analíticos, el tiempo entre cada pulso (Δt) se ajustó entre 0 y 65 μ s, con $\Delta t = 30 \mu$ s la intensidad de las líneas de sodio aumentaron casi 10 veces comparadas con las obtenidas para $\Delta t = 10 \mu$ s.

V. Lazic y colaboradores [26] analizaron diferentes tipos de materiales inmersos en agua de mar, materiales como hierro, minerales a base de cobre, minerales preciosos, mármol y madera. Usaron una configuración de dos pulsos (Nd:YAG, 10Hz 1064 nm) para crear la burbuja en primer lugar y con el segundo láser el plasma analítico, las muestras fueron sumergidas en un biberón con agua salina, usaron diferentes combinaciones de el tiempo de espera entre los pulsos, el

numero y energía de estos , el tiempo de adquisición y el tiempo de espera para la adquisición respectivamente para optimizar los espectros.

La radiación emitida por el plasma se analizó en el intervalo de 200 a 380 nm para determinar la concentración de elementos como Cu, Zn, Sn, Ni, Mg, y Au.

La densidad electrónica ($N_e = (1.4 \pm 0.3) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) y la temperatura del plasma ($T = 13000 \pm 1400 \text{ K}$) se determinaron usando la intensidad de la línea del Fe a 538.3 nm.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

Éste estudio determinó las condiciones experimentales bajo las cuales se obtienen los mejores resultados en el análisis espectroscópico de soluciones acuosas, usando la técnica LIBS; se analizaron cinco patrones entre 0.05 y 0.7 M de cada uno de los siguientes elementos: Ca, Na, Mg, K y Sr en total se estudiaron 25 soluciones bajo diferentes condiciones experimentales.

Las soluciones se prepararon disolviendo pesos conocidos de sales de cada uno de los elementos de interés en un volumen conocido de agua destilada.

Para evaluar los resultados de cada ensayo se determinó la ecuación de la curva de calibración y su factor de correlación (R^2), y también el límite de detección (LOD) del experimento. Para el análisis de las soluciones se usó el diseño mostrado en la Figura 7, el haz láser se enfocó exactamente en la superficie de la solución con un ángulo de incidencia de 90° , se usaron longitudes de onda del haz láser de 532 y 1064 nm, y se hicieron pruebas con tres portamuestras distintos los cuales se muestran en la figura 8.

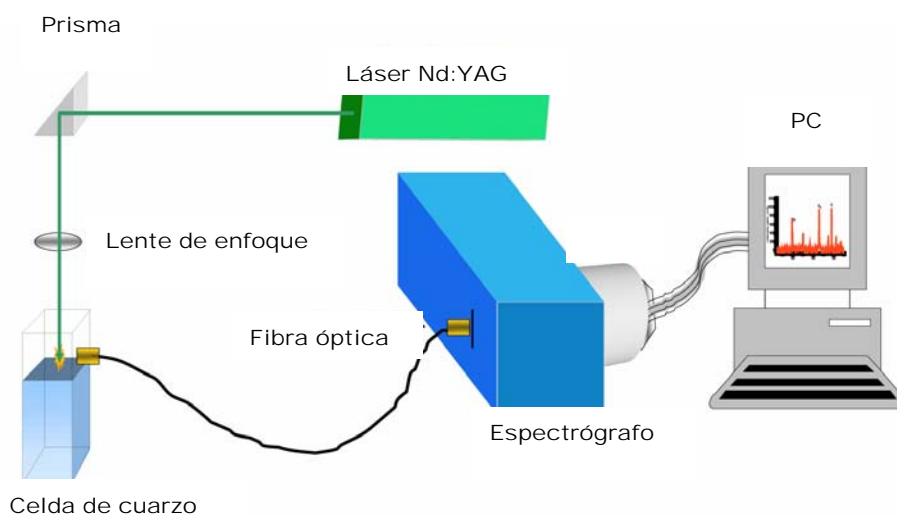


Figura 7. Montaje experimental para el análisis de líquidos.

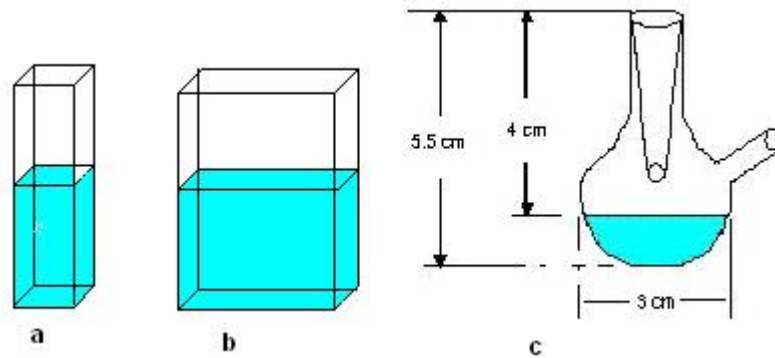


Figura 8. Portamuestras usados **a)** celda de cuarzo de 1 cm^2 de área, **b)** celda de cuarzo de 2 cm^2 de área, **c)** balón de vidrio de 28 cm^2 de área.

De estos portamuestras se escogió para realizar los ensayos la celda de cuarzo de 1 cm^2 de área, ya que con ésta la fibra óptica se podía ubicar a una distancia menor, del punto donde se enfocaba el láser y por tanto la cantidad de radiación proveniente del plasma recolectada era mayor, en comparación con los portamuestras *b)* y *c)*.

3.1 EFECTOS DEL SPLASHING Y LAS ONDAS DE CHOQUE

Como se expuso en la sección de antecedentes los principales fenómenos que interfieren en el análisis de líquidos por medio de la técnica LIBS son el splashing y las ondas de choque, ya que desenfocan el haz y contribuyen en el apagamiento del plasma, el efecto del primero en el sistema óptico se contrarresta cubriendo la celda de cuarzo con una ventana de zafiro, dejando una pequeña abertura por donde es liberada la presión que se genera en el sistema al interactuar con la radiación láser, en la figura 9 se muestra un esquema de lo expuesto.

Evitar que se genere el splashing es algo opuesto a las características del plasma. Ya que el alto estado energético del plasma generado, es lo que permite obtener líneas de emisión, y a la vez causa el fenómeno de splashing. Entonces, tratar de disminuirlo es ir contra algo inherente a la formación del plasma.

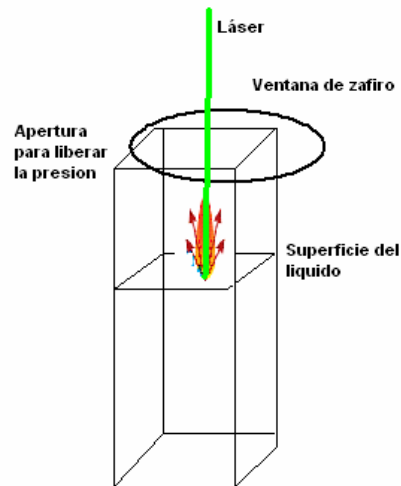


Figura 9. Montaje usado para contrarrestar el efecto del splashing sobre el lente de enfoque.

Los plasmas generados en la superficie de la muestra, siempre presentaron líneas de emisión, luego el efecto de las ondas de choque no fue significativo bajo las condiciones experimentales usadas, ya que si fuera así se apagaría el plasma y por tanto no se habría observado líneas de emisión del plasma generado en la matriz al interactuar con la radiación láser.

3.2 EQUIPOS Y MONTAJES

Como fuente de excitación se empleó un láser Nd:YAG pulsado (Quanta Ray, Spectra Physics) a un frecuencia de 10 Hz y ancho temporal de 8 ns, con longitudes de onda de 1064 o 532 nm dependiendo del experimento, el prisma permitió variar el ángulo de inclinación del haz láser respecto a la superficie del líquido, el cual se enfocó sobre la muestra con un lente de 5 cm de distancia focal, la radiación emitida por el plasma se recolectó colocando la fibra óptica en las paredes externas del portamuestra y se llevó a la hendidura de entrada de un espectrógrafo ocean optics (HR4000 CG – UV – NIR), para cada ensayo se midió la energía del láser por disparo usando un medidor de energía (NOVA, OPHIR), los espectros se almacenaron para su posterior calibración y análisis.

La figura 10 es una fotografía del montaje experimental usado, el ángulo de impacto del haz láser a la superficie fue de 90° , el prisma nos permitió establecer ese ángulo, el portalente y el prisma se fijaron en bases con movimiento en dos ejes, lo anterior facilitó el enfoque de la radiación sobre la superficie de la muestra.

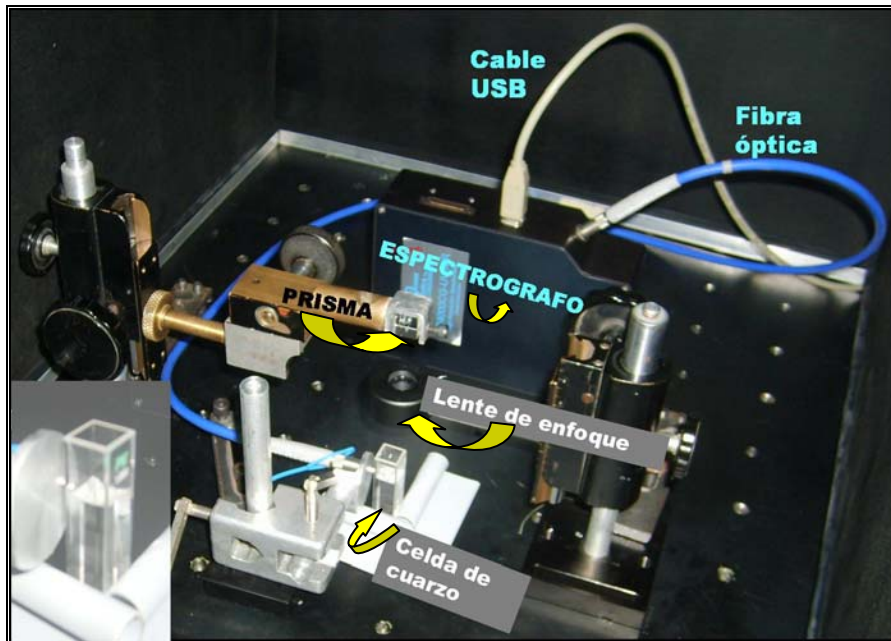


Figura 10. Fotografía del montaje experimental usado, ángulo de incidencia 90 grados.

3.3 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES

El análisis de líquidos por LIBS está limitado principalmente por el splashing y las ondas de choque, como se menciona anteriormente, varios autores han reportado que los principales cambios que se pueden hacer para evitar estos fenómenos son:

- Variar la longitud de onda del haz incidente y por tanto la densidad de energía del haz.
- Cambiar el ángulo de incidencia del haz láser respecto a la superficie del líquido.
- Enfocar el haz en la superficie o en puntos cercanos al seno del líquido.
- Disparar un número adecuado de veces el haz láser sobre la muestra.

- Variar la geometría de los elementos ópticos usados.

Teniendo en cuenta esto, los parámetros que se modificaron para el análisis de líquidos fueron:

- Longitud de onda del haz láser: se hicieron ensayos con longitudes de onda del láser de 1064 y 532 nm.
- Numero de pulsos: el número de pulsos se puede variar trabajando el láser en el modo single-shoots, los ensayos se realizaron disparando el haz láser una sola vez sobre la muestra ya que de esta manera se generaban menos fluctuaciones en la superficie del líquido.

Para evitar que el splashing generara interferencias en el lente de enfoque se usó una ventana de zafiro sobre la celda de cuarzo que contenía la muestra.

En la tabla 1 se muestran las condiciones experimentales de cada uno de los ensayos, bajo estas condiciones se tomaron 10 espectros de cada una de las soluciones de los cinco elementos, se guardaron para su posterior refinación y análisis.

Tabla 1. Parámetros experimentales de los ensayos realizados

	Longitud de onda del láser (nm), Energía por pulso (mJ)	Angulo de incidencia (°)	numero de pulsos láser	Portamuestra
Ensayo 1	532, 150	90	1	Celda de cuarzo a
Ensayo 2	1064, 170	90	1	Celda de cuarzo a

3.4 TRATAMIENTO DE LOS ESPECTROS

Cada uno de los espectros obtenidos fue tratado de la siguiente manera, usando un software comercial.

1. Se restó el ruido de fondo

2. Se calibró el espectro teniendo en cuenta la línea H_{α} del hidrogeno (656.28 nm), entonces se asignaron las líneas de emisión del elemento de interés y de la matriz.
3. Se determinó el área bajo cada uno de los picos de interés.
4. Para cada uno de los 5 espectros de las distintas soluciones se calculó el área relativa, que corresponde la relación entre el área bajo la línea de emisión del elemento de interés y el área de uno de los elementos de la matriz (Hidrogeno o Oxigeno) además se calculó $A_{Rel. prom}$ (valor promedio de las áreas relativas).
5. Las curvas de calibración de cada elemento se construyeron graficando $A_{Rel. prom}$ vs la concentración de la solución.

En la figura 11 se muestra el diagrama de flujo que resume el diseño metodológico y el tratamiento de datos, para cada elemento en los distintos ensayos se elaboró la curva de calibración también se determino el valor de R^2 y los LOD, además se calculó la temperatura del plasma, a partir de las líneas de emisión de algunas soluciones usadas en los diferentes ensayos, de acuerdo con las ecuaciones (2) y (3) del apartado 1.5.1. *Equilibrio termodinámico local*, utilizando la intensidad de las líneas de emisión del Hidrogeno; $H_{\alpha} = 657.03$ nm, $H_{\beta} = 486.53$ nm y $H_{\gamma} = 435.79$ nm y los demás parámetros (E_K y $A_{ki}g_k$) tomados de la base de datos NIST.

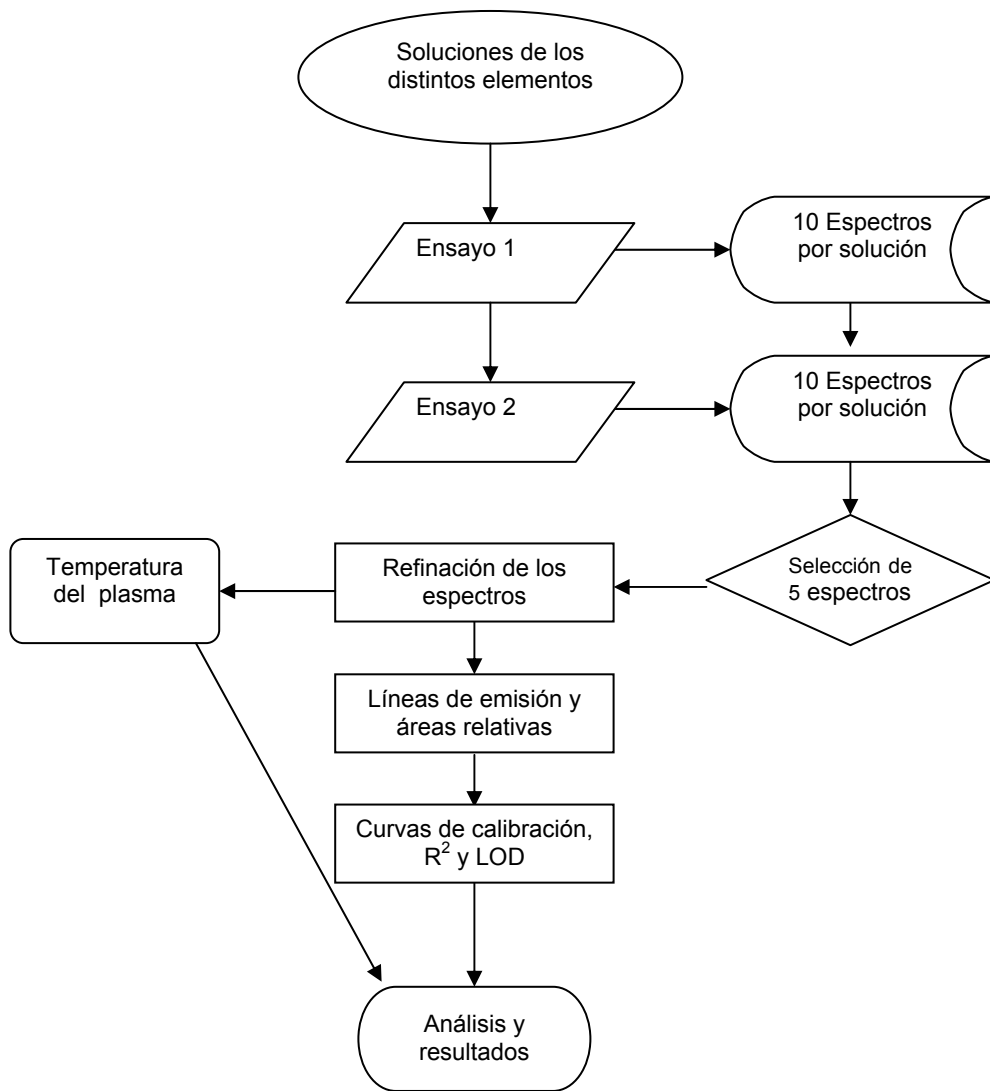


Figura 11. Diagrama de flujo del trabajo experimental y el análisis de espectros.

4. RESULTADOS

En la sección de anexos se muestran los espectros de algunas soluciones de cada elemento obtenidos a 532 y 1064 nm, estos son el resultado de la selección de cinco espectros entre diez que se tomaron para cada solución.

4.1 ANALISIS CUALITATIVO ELEMENTAL

Las líneas de emisión son el resultado de la generación de fotones cuando una especie (atómica o cargada) pasa de un estado excitado a uno de menor energía, las longitudes de onda de emisión de un elemento están caracterizadas por un estado superior e inferior de energía, un factor de probabilidad de la transición y el peso estadístico del estado de menor energía, estos parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión se encuentran reportados en bases de datos, así como la especie que genera esa línea de emisión.

La intensidad de una línea de emisión depende del número de especies que emiten en esa longitud de onda, es por esto que las líneas de emisión nos sirven para cuantificar un elemento presente en el plasma, sin embargo no necesariamente las especies que emiten cierta longitud de onda hacen parte de la matriz que interacciona con la radiación láser, se pueden haber formado en procesos de recombinación o en otro de los procesos que contribuyen a la formación del plasma [11], entre ellos absorción inversa Bremsstrahlung (IB), fotoionización (PI) y ionización multifotón (MPI). En la tabla 2 se muestran los parámetros espectroscópicos para las líneas de emisión de los metales analizados y de las líneas de H y O utilizadas, los números en romano corresponden a la especie que emite, I para la especie atómica y II para el primer estado ionizado.

El magnesio, el calcio y el estroncio presentaron líneas de emisión del primer estado ionizado, en tanto que el Sodio y el Potasio presentaron líneas de emisión atómicas. Teniendo en cuenta todos los procesos que se pueden dar en un

plasma, no es posible hacer una generalización acerca de las especies que se formarán y emitirán en cierta longitud de onda. Sin embargo, para los espectros obtenidos a 1064 y 532 nm, las líneas de emisión de cada elemento fueron las mismas, es decir, al cambiar la longitud de onda no se generaron especies diferentes; al menos para los elementos de interés, ya que por ejemplo, para el estroncio en los espectros obtenidos a 1064 nm, se observan líneas de emisión (que no aparecen a 532 nm) que interfieren con las de este elemento. Sin embargo, estas interferencias pueden ser ruido de fondo expresado más en un experimento que en otro, y no necesariamente líneas de emisión de nuevas especies generadas.

Tabla 2. Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión observadas, *No aparece reportado en la base de datos usada.

Especie	Longitud de onda observada (nm)	Longitud de onda NIST (nm)	$A_{ki}g_k$ (S^{-1})	$E_i(eV)$	$E_k(eV)$	$g_i - g_k$
Na (I)	589,85	589,59	1.23e+08	0	2.102	2 - 2
Mg (II)	280,36	279,55	5.14e+08	0	4.434	2 - 2
Ca (II)	394,13	393,37	5.88e+08	0	3.151	2 - 4
Ca (II)	397,53	396,85	2.8e+08	0	3.123	2 - 2
K (I)	767,23	766,49	1.55e+08	0	1.617	2 - 4
K (I)	770,7	769,90	7.64e+07	0	1.610	2 - 2
Sr (II)	408,48	407,77	5.68e+08	*	*	2 - 4
Sr (II)	422,28	421,55	2.54e+08	*	*	2 - 2
H α (I)	657,03	656,28	3.879e+08	10.199	12.087	4 - 6
H β (I)	486,53	486,13	1.237e+08	10.199	12.748	4 - 6
H γ (I)	435,79	434,04	5.655e+07	10.199	13.054	4 - 6
O (I)	777,19	777,41	1.84e+08	9.146	10.740	5 - 5
O (I)	747,57	747,64	*	*	*	*

4.2 REFINACION DE LOS ESPECTROS Y ANALISIS

La calibración de los espectros se hizo utilizando las líneas de emisión reportadas en la tabla 2.

A continuación se muestra un ejemplo del tratamiento realizado, tomando los espectros obtenidos de una solución de Na₂SO₄ 0.031 M, bajo las condiciones del

ensayo 1. El elemento de interés es el sodio, las áreas relativas se calcularon con base en las líneas 589.59 nm (Na) y 656.28 (H α), es decir:

$$\text{Área relativa} = A_{589.59 \text{ nm}} / A_{656.28 \text{ nm}}$$

En la figura 12 se muestran los cinco espectros obtenidos, en la figura 11 se muestra un espectro luego de restar el ruido de fondo, y determinar las líneas de emisión de los elementos de interés (H, Na y O).

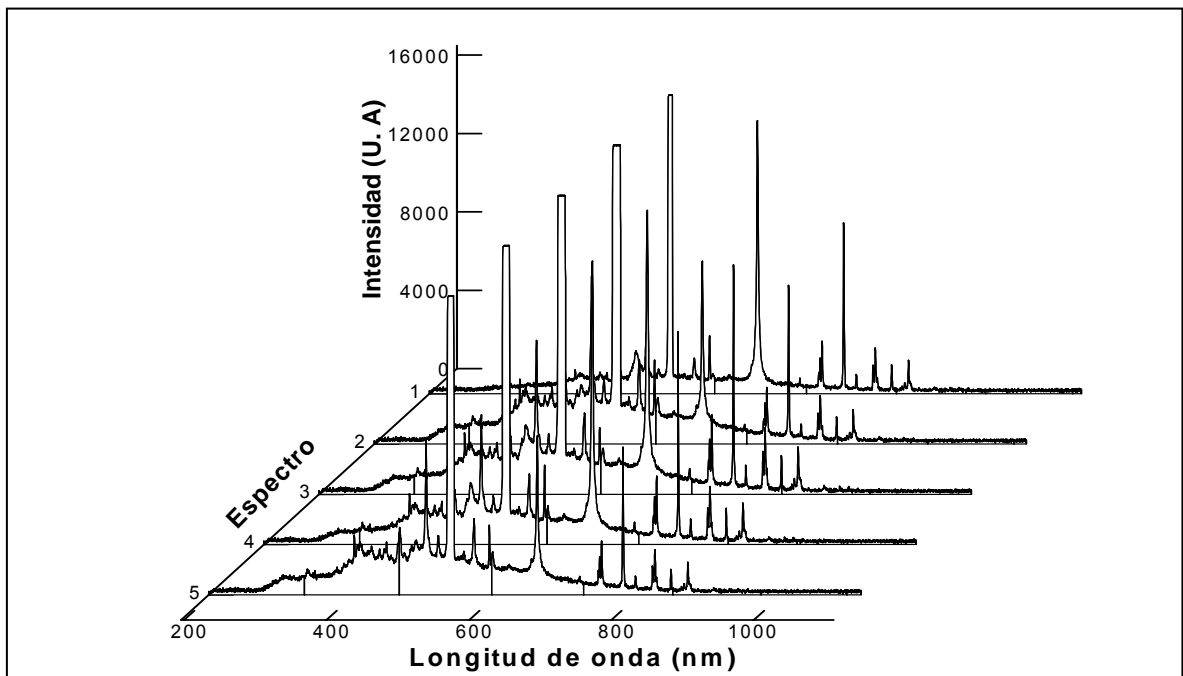


Figura 12. Espectros de emisión de una solución Na₂SO₄ 0.031 M, obtenidos con las condiciones del ensayo

1.

En la tabla 3 se muestra el área relativa calculada para cada uno de los espectros de la solución 0.031 M de Na₂SO₄, el promedio de estos valores y los valores calculados para las demás soluciones de Na₂SO₄ bajo las condiciones del ensayo 1.

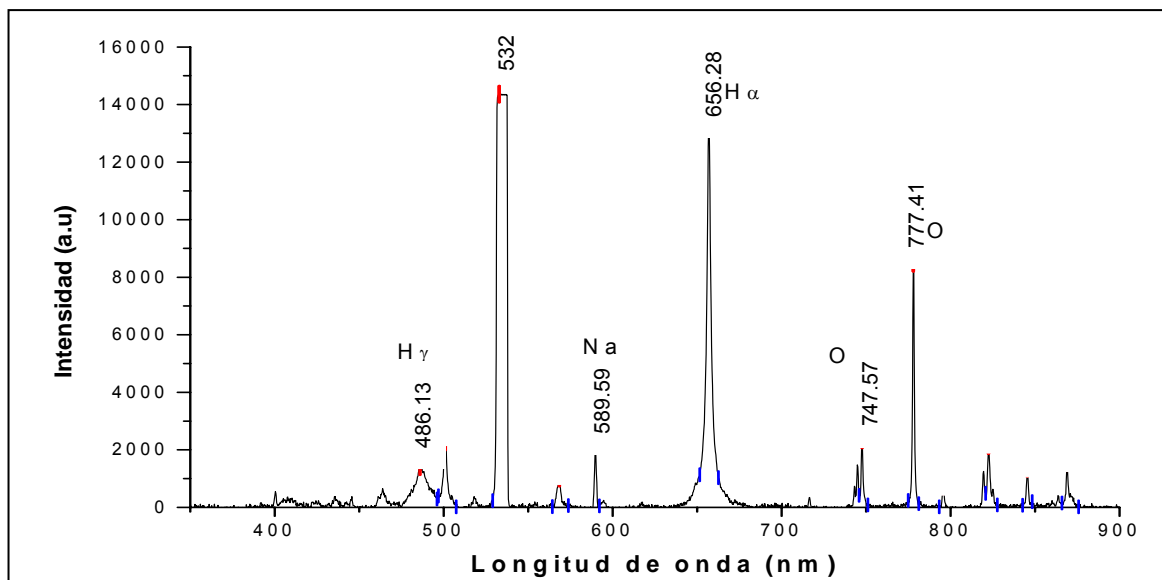


Figura 13. Espectro de emisión Na_2SO_4 0.031 M

Tabla 3. Áreas relativas ($A_{589.59 \text{ nm}}/A_{656.28 \text{ nm}}$) y $A_{\text{Rel. prom}}$ de los espectros tomados para cada una de las soluciones de Na_2SO_4 .

Concentración Na_2SO_4 (M)	A_{Rel} Espectro 1	A_{Rel} Espectro 2	A_{Rel} Espectro 3	A_{Rel} Espectro 4	A_{Rel} Espectro 5	A_{Rel} Promedio
0,1244	0,05449249*	0,11470855	0,04299239*	0,0670648	0,10375021	0,09517452
0,087	0,09879201	0,1351612	0,0903379	0,10518781	0,08327353	0,09080115
0,062	0,05239675	0,03546554	0,03968174	0,05478787	0,1087355	0,05821348
0,043	0,04027442	0,01846508	0,02532386	0,03281816	▲	0,02922038
0,031	0,01654433	0,01348658	0,01832412	0,02368917	0,01528934	0,01746671

*Omitidos en el cálculo del promedio por su desviación con respecto a la media. ▲ No se observó la línea de emisión a 589.5 nm.

Con los datos de la tabla 3 se construye la curva de calibración $A_{\text{Rel. prom}}$ vs Concentración de Na_2SO_4 , esta curva se muestra en la figura 14.

De manera similar se analizaron las soluciones de los demás elementos (Mg, Ca, K y Sr), para el caso del Mg, K y Sr las áreas relativas se calcularon con base en la línea 777.41 nm del O, los límites de detección se calcularon teniendo en cuenta la desviación estándar en las áreas relativas calculadas para la solución mas diluida usada en cada ensayo, tal como se explicó en el apartado 1.8.1 Límites de detección.

4.3 EXPERIMENTOS A 532 nm.

Las condiciones de este experimento fueron:

- *Longitud de onda del láser: 532nm, 150 mJ/disparo*
- *Angulo de incidencia: 90°*
- *Numero de disparos láser: 1*
- *Portamuestra: Celda de cuarzo 1 cm² de área*

En las figuras 14 a 18 se muestran las curvas de calibración obtenidas para las soluciones de cada uno de los elementos de interés, bajo las condiciones anteriores, en la grafica se muestra la ecuación linealizada y el factor de correlación R^2 , posteriormente se comparan con las obtenidas a 1064 nm.

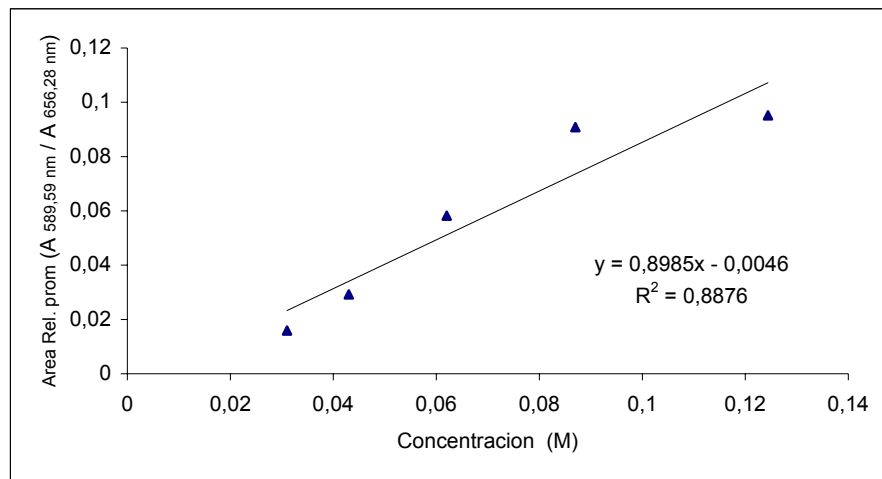


Figura 14. Curva de calibración de soluciones acuosas de Na_2SO_4 , 532 nm

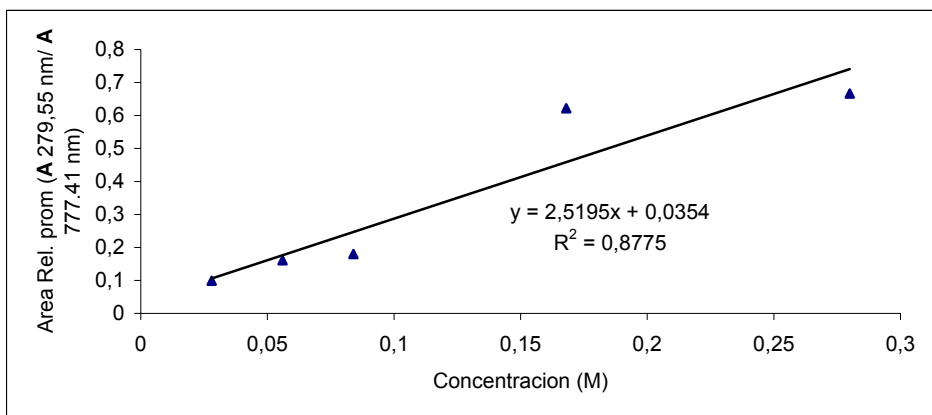


Figura 15. Curva de calibración de soluciones acuosas de MgSO₄, 532 nm.

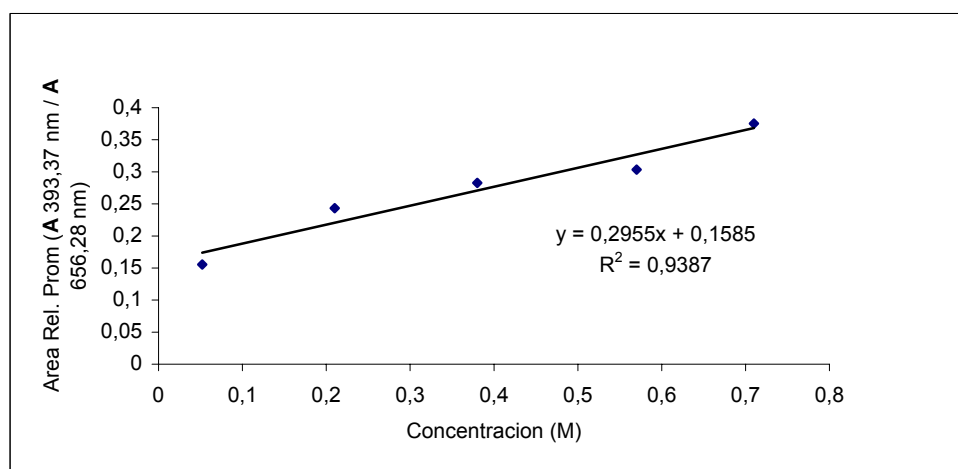


Figura 16. Curva de calibración de soluciones acuosas de CaCl₂, 532 nm.

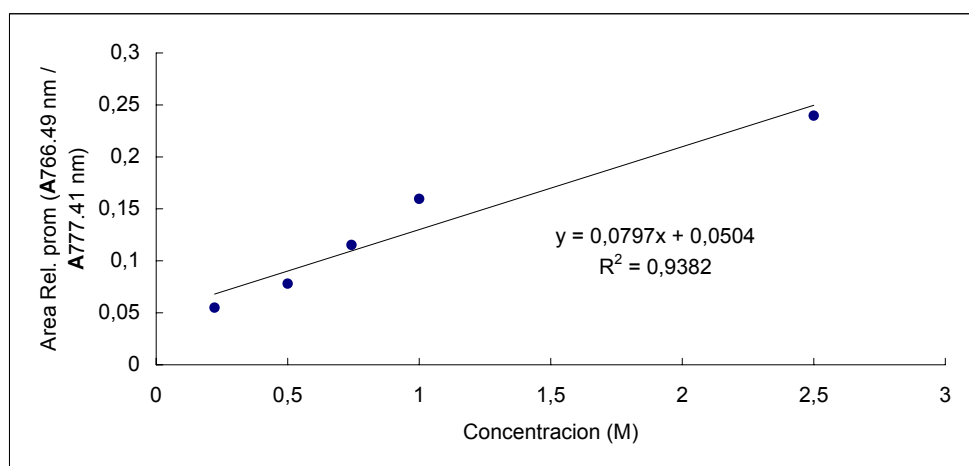


Figura 17. Curva de calibración de soluciones acuosas de KCl, 532 nm.

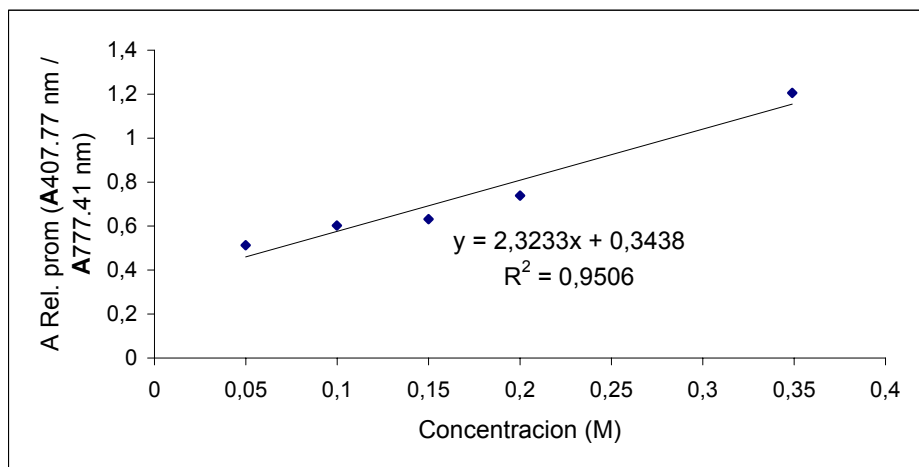


Figura 18. Curva de calibración de soluciones acuosas de SrCl₂, 532 nm.

Los límites de detección se calculan por la regla 3σ (empleando una de las soluciones el ensayo como referencia) tal como se explicó en el apartado 1.8.1 *Limites de detección*, en la tabla 4 se muestran los LOD obtenidos para cada elemento así como la línea de emisión utilizada para calcular el área relativa.

Tabla 4. Límites de detección para los ensayos a 532 nm.

Elemento	3σ	λ (nm)	LOD (M)
Na	0,00612	589,59	0,0239
Mg	0,0649	279,55	0,00546
Ca	0,127	393,37	0,105
K	0,0717	766,49	0,555
Sr	0,0821	407,77	0,113

Algunos elementos presentan límites de detección mayores que la concentración más diluida, esto se debe a que la dispersión de las áreas relativas calculadas para el elemento es alta y la sensibilidad (m) es baja. Éste es el caso del Ca, LOD = 0.105 M cuya solución más diluida es 0.052 M, K LOD = 0.555 para el cual la solución más diluida es 0.222 M y el Sr LOD = 0.113 M en el que la solución más diluida es 0,0499 M.

4.4 EXPERIMENTOS A 1064 nm.

Las condiciones de este experimento fueron:

- *Longitud de onda del láser: 1064 nm, 170 mJ/disparo*
- *Angulo de incidencia: 90°*
- *Numero de disparos láser: 1*
- *Portamuestra: Celda de cuarzo 1 cm² de área*

La potencia del haz láser en estos experimentos fue mayor (170 mJ/disparo), debido a esto se observó una cantidad mayor de líneas de emisión en los distintos espectros obtenidos. Las interferencias de estas líneas con las del elemento de interés, generaron más o menos dificultad para el cálculo de las áreas relativas, dependiendo de la ubicación de la línea de emisión del elemento de interés. Estas interferencias afectan el cálculo de las áreas relativas y por tanto las curvas de calibración. Por ejemplo el estroncio presenta líneas de emisión a 407.77 y 421.55 nm las cuales se encuentran en una zona con grandes interferencias, y debido a esto no se pudo construir su curva de calibración a $\lambda_{\text{Láser}} = 1064 \text{ nm}$.

En las figuras 19 a 21 se muestran las curvas de calibración obtenidas para el Na, Mg y Ca; para el potasio sólo las dos soluciones más concentradas presentaron líneas de emisión apreciables, para las otras tres no se observaron las líneas a 766.49 y 769.90 nm, características del K, por lo tanto no se pudo determinar las áreas relativas de estos valores de concentración. En la figura 22 se muestra la comparación entre el espectro obtenido a 1064 y 532 nm, claramente se nota la ausencia de las líneas de emisión del K.

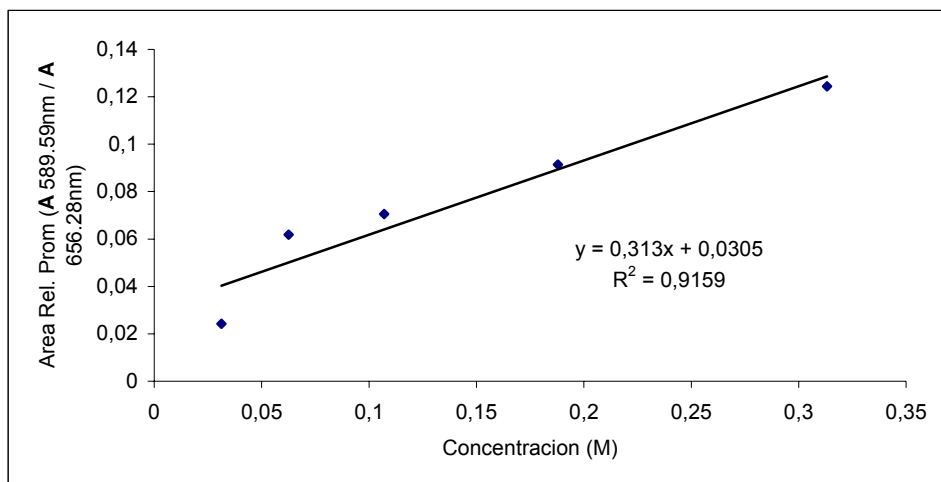


Figura 19. Curva de calibración de soluciones acuosas de Na₂SO₄, 1064 nm.

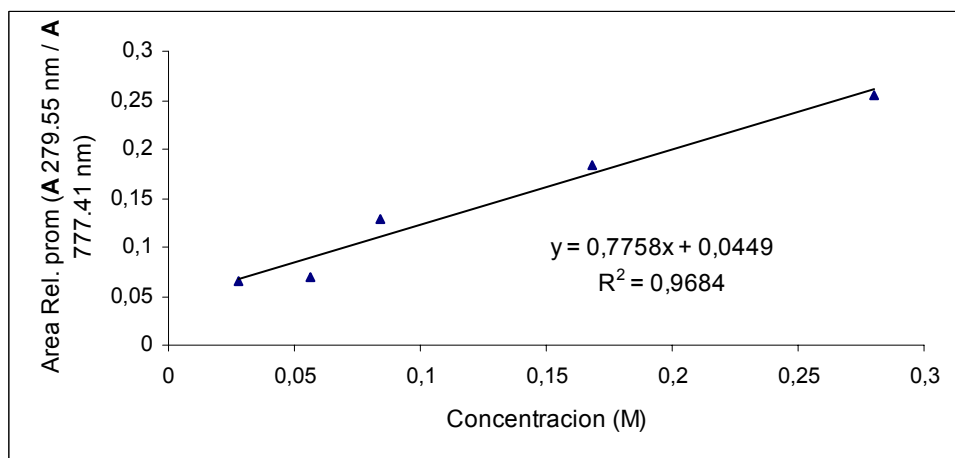


Figura 20. Curva de calibración de soluciones acuosas de MgSO₄, 1064 nm.

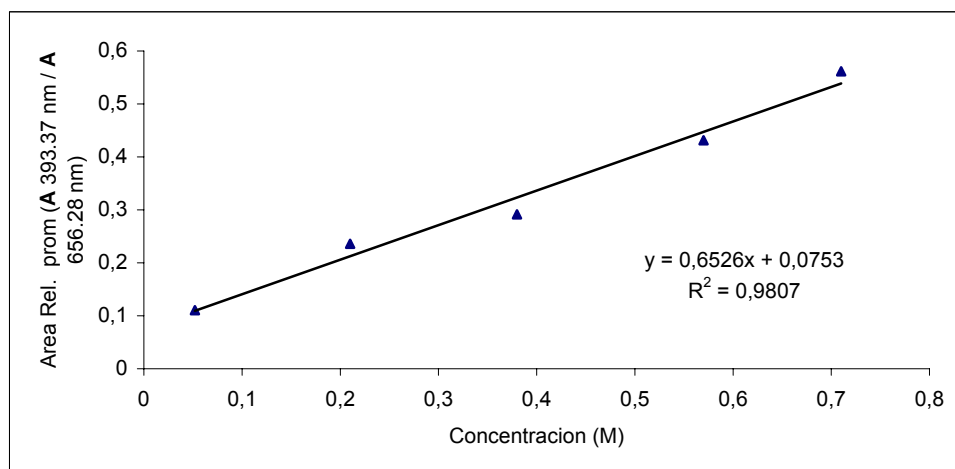


Figura 21. Curva de calibración de soluciones acuosas de CaCl₂, 1064 nm.

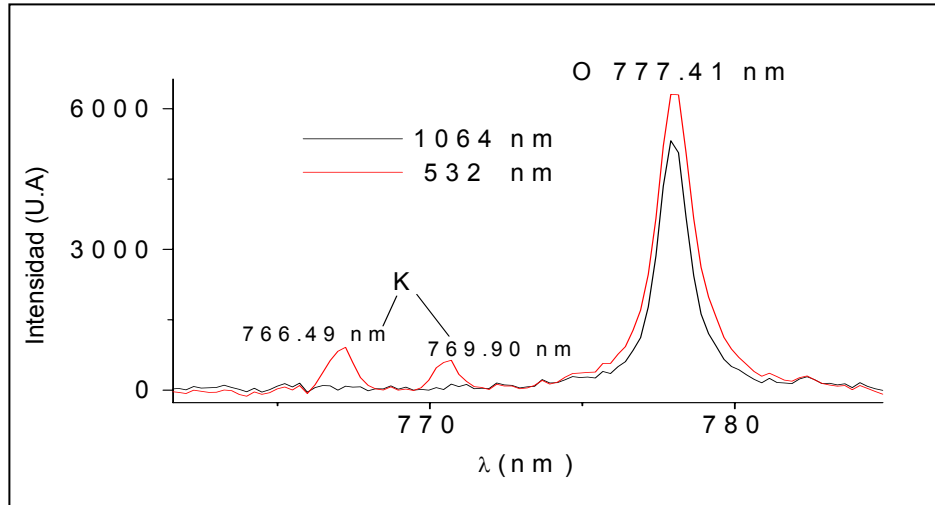


Figura 22. Líneas de emisión del K obtenidas a 532 nm, 0.743 M.

Para la solución de K (1 M) el área relativa promedio da un valor menor que el calculado para su correspondiente a 532 nm, 0.140 U.A contra 0.160 U.A. En la figura 23 se muestra la comparación de uno de los espectros obtenidos a 1064 nm con otro obtenido a 532 nm, las líneas punteadas representan la base usada para el cálculo de las áreas relativas.

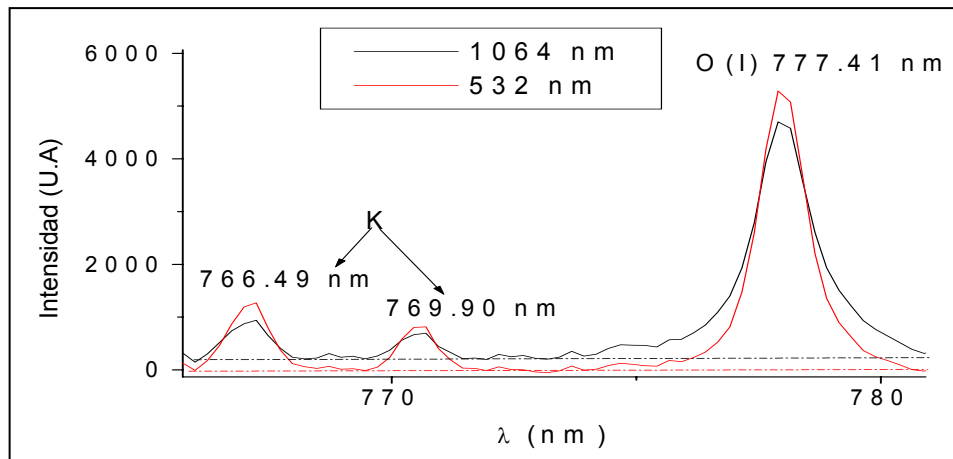


Figura 23. Comparación de espectros obtenidos a 1064 y 532 nm, para el K 1 M

El espectro de la solución más concentrada de potasio también presenta un área relativa menor que su correspondiente a 532 nm, 0.159 U.A contra 0.240 U.A en la

figura 24 se muestra la comparación de dos espectros obtenidos a 532 y 1064 nm para esa solución.

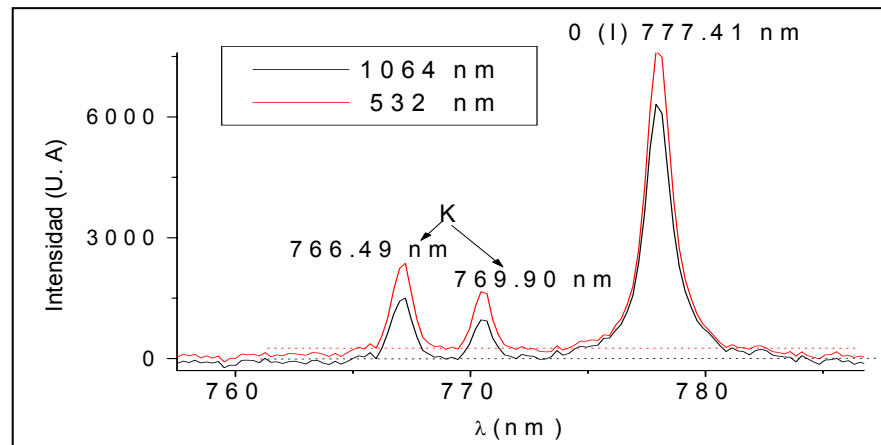
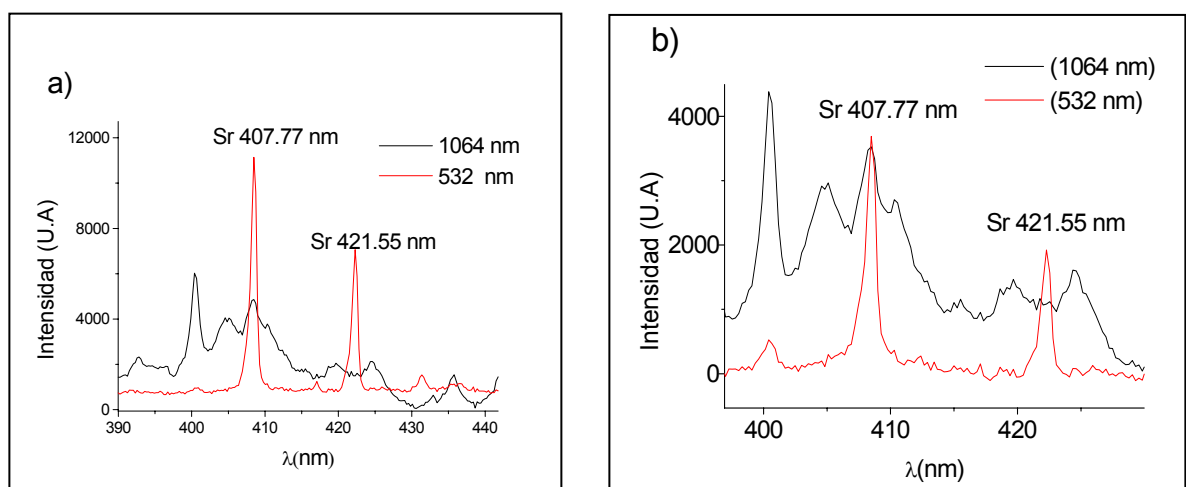


Figura 24. Comparación de espectros obtenidos a 1064 y 532 nm, para el K 2.5 M

Con los espectros obtenidos de la soluciones de Sr no fue posible construir la curva de calibración a $\lambda_{\text{láser}} = 1064 \text{ nm}$ ya que las líneas de emisión se encuentran enmascaradas y es difícil establecer una base para la línea 407.77 nm, esto debido a la gran cantidad de interferencias, producto de las especies que emiten en esa misma zona y se forman con $\lambda_{\text{Láser}} = 1064 \text{ nm}$. En contraste a 532 nm la línea de emisión del Sr no presenta interferencias apreciables y además es mas intensa que su correspondiente a 1064 nm.

En la figura 25 se muestran los espectros obtenidos a 1064 y 532 nm, para distintas soluciones de estroncio



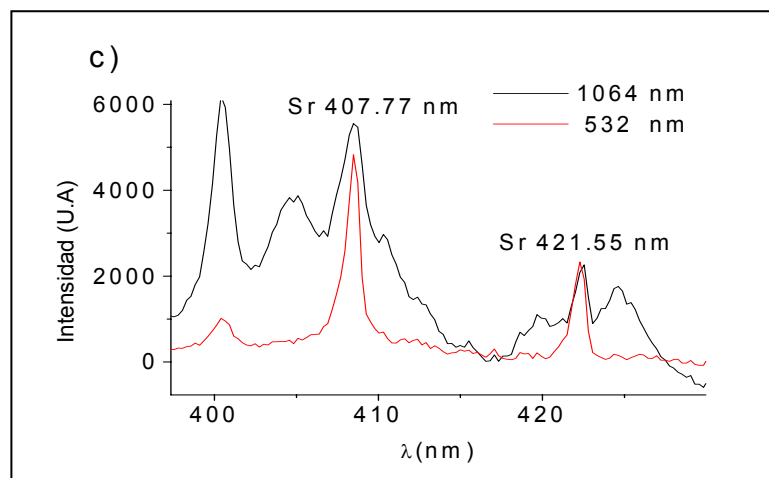


Figura 25. Líneas de emisión del estroncio obtenidas a $\lambda_{\text{Láser}} = 532$ y 1064 nm, a) 0.349 M, b) 0.0998 M y c) 0.150 M.

En la tabla 5 se muestran los límites de detección, calculados a partir de la desviación estándar de una de las soluciones del elemento, para el caso del K y el Sr estos límites no fueron determinados ya que no se construyó la curva de calibración debido a lo descrito anteriormente.

Tabla 5. Límites de detección para los ensayos a 1064 nm, ▲ = Indeterminado bajo las condiciones del ensayo

Elemento	3σ	λ (nm)	LOD (M)
Na	0,0109	589,59	0,125
Mg	0,0458	279,55	0,00115
Ca	0,0399	393.37	0,0542
K	▲	766.49	▲
Sr	▲	407,77	▲

4.5 COMPARACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A 1064 Y 532 nm.

Para determinar que condiciones son las mejores para analizar un elemento, se comparan los LOD, el valor de R^2 y la pendiente de la curva de calibración m , esta última nos da información acerca de la sensibilidad del experimento, además la comparación directa de algunos espectros a 532 y 1064 nm obtenidos para las soluciones de cada elemento nos permite saber bajo que condiciones se obtienen

líneas de emisión más intensas, sin embargo obtener líneas de emisión mas intensas no nos garantiza una curva de calibración lineal.

4.5.1 Comparación de los LOD, R^2 y la sensibilidad (m) de cada elemento.

Para observar más claramente la influencia de la longitud de onda del láser en las curvas de calibración se analiza los datos de la curva de calibración y los limites de detección de cada uno de los elementos.

- ❖ Sodio: La figura 26 muestra los valores obtenidos para el sodio a 532 y 1064 nm, la diferencia en los valores de R^2 es de 0.028, y no es muy significativa (3.05%), los experimentos a 532 nm son mas sensibles y el limite de detección a 532 es un orden menor que el obtenido a 1064 nm, 0.0239 M contra 0.125 M, por lo tanto es mejor analizar éste elemento a una longitud de onda del láser de 532 nm.

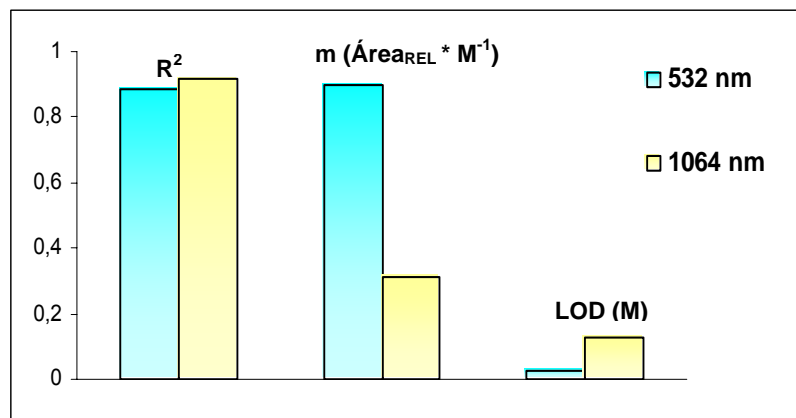


Figura 26. Parámetros analíticos para el Na a 532 y 1064 nm

- ❖ Magnesio: La figura 27 muestra los valores de R^2 , m y LOD determinados para el magnesio a 532 y 1064 nm, la curva de calibración a 1064 nm tiene un mejor factor de correlación (0.968) que la obtenida a 532 nm (0.877), además el limite de detección a 1064 nm es casi cinco veces el obtenido a 532 nm, 0.00115 M y 0.00546 M respectivamente, la sensibilidad a 532 nm es casi cinco veces la obtenida a 1064 nm, el magnesio es un caso particular, a bajas

concentraciones (bajos LOD) se debe trabajar con 1064 nm pero la sensibilidad es baja, para concentraciones entre 0.001 y 0.005 es preferible trabajar con 532 nm, la sensibilidad es mayor pero el factor de correlación se reduce.

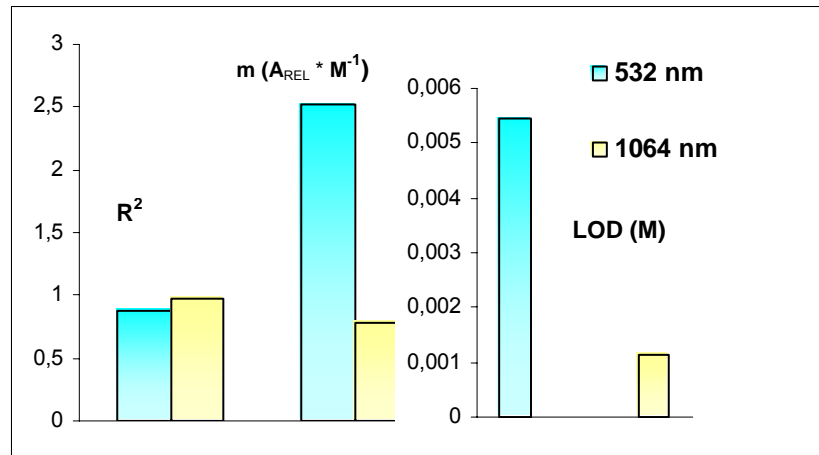


Figura 27. Parámetros analíticos para el Mg a 532 y 1064 nm.

- ❖ Calcio: La figura 28 muestra los valores de R^2 , m y LOD calculados para el Ca a 532 y 1064 nm, para éste elemento a 1064 nm se cumplen las tres características ideales, un mayor factor de correlación (0.981), una mayor sensibilidad ($0.653 A_{REL} * M^{-1}$) y un menor limite de detección 0.0542 M; los valores correspondientes para 532 nm son: 0.939, $0.295 A_{REL} * M^{-1}$ y 0.105 M, por lo tanto es mejor analizar este elemento a 1064 nm que a 532 nm.

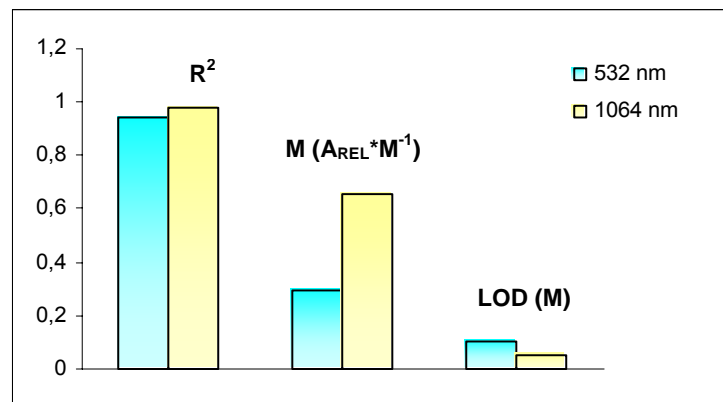


Figura 28. Parámetros analíticos para el Ca a 532 y 1064 nm.

- ❖ Potasio: Éste elemento analizado a 1064 nm solo presentó líneas de emisión apreciables en las dos soluciones mas concentradas, además las áreas relativas para estas soluciones son menores que las calculadas a 532 nm, de acuerdo con el hecho de no presentar líneas de emisión a bajas concentraciones el potasio presenta el limite de detección más alto de los elementos analizados a 532 nm, su valor es de 0.555 M, casi 100 veces mayor que el limite de detección mas pequeño de los elementos analizados a 532 nm, 0.00546 M correspondiente al Mg.

- ❖ Estroncio: La líneas de emisión obtenidas para el Sr (407.77 y 421.55 nm) con $\lambda_{\text{Láser}} = 1064 \text{ nm}$ están solapadas (ver figura 25) por lo tanto, no se puede determinar las áreas relativas; a $\lambda_{\text{Láser}} = 532 \text{ nm}$ se obtuvo una curva de calibración con pendiente $2.32 A_{\text{REL}} * M^{-1}$ y LOD 0.113 M esta curva presenta el R^2 más alto de todas las curvas de calibración construidas a 532 nm, su valor es 0.951.

4.6 CALCULO DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA

Para determinar la temperatura del plasma se supone un estado de equilibrio termodinámico local (LTE). Bajo esta condición se puede aplicar las ecuaciones (2) y (3) del apartado 1.5.1 *Equilibrio termodinámico local*; para estimar la temperatura del plasma de los experimentos realizados a 532 nm, se promedia los valores calculados a partir de los espectros obtenidos para 3 soluciones distintas, para los experimentos realizados a 1064 nm se promedia dos valores ya que los espectros obtenidos a esta longitud de onda no presentan líneas de emisión del H apreciables.

En la tabla 6 se muestra los valores de los parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión del H, estos valores se usan para aplicarlos en la ecuación:

$$\ln \frac{I_\lambda}{A_{ki}g_k} = -\frac{1}{KT}E_k + \ln \frac{C_s F}{U_s(T)}$$

Luego se calcula la temperatura como $T_{\text{Plasma}} = 1/(K*m)$, donde K es la constante de Boltzman ($8.6173 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$) y m es la pendiente de la ecuación linealizada.

4.6.1 Temperatura del plasma a 532 nm.

En las figuras 29 a 31 se muestran los espectros usados para calcular la temperatura a 532 nm, junto con su respectiva grafica de $\ln I_\lambda / A_{ki}g_k$ vs E_k , la temperatura a 532 nm se calcula como la media ponderada, el factor de peso de cada una es el valor de R^2 , en la tabla 6 se muestra las soluciones usadas, la pendiente de la grafica, el valor de R^2 Y la temperatura media ponderada.

El número de espectros que presentaron líneas de emisión del H, es bastante reducido, las determinaciones de la temperatura por tanto son aproximaciones y no valores absolutos.

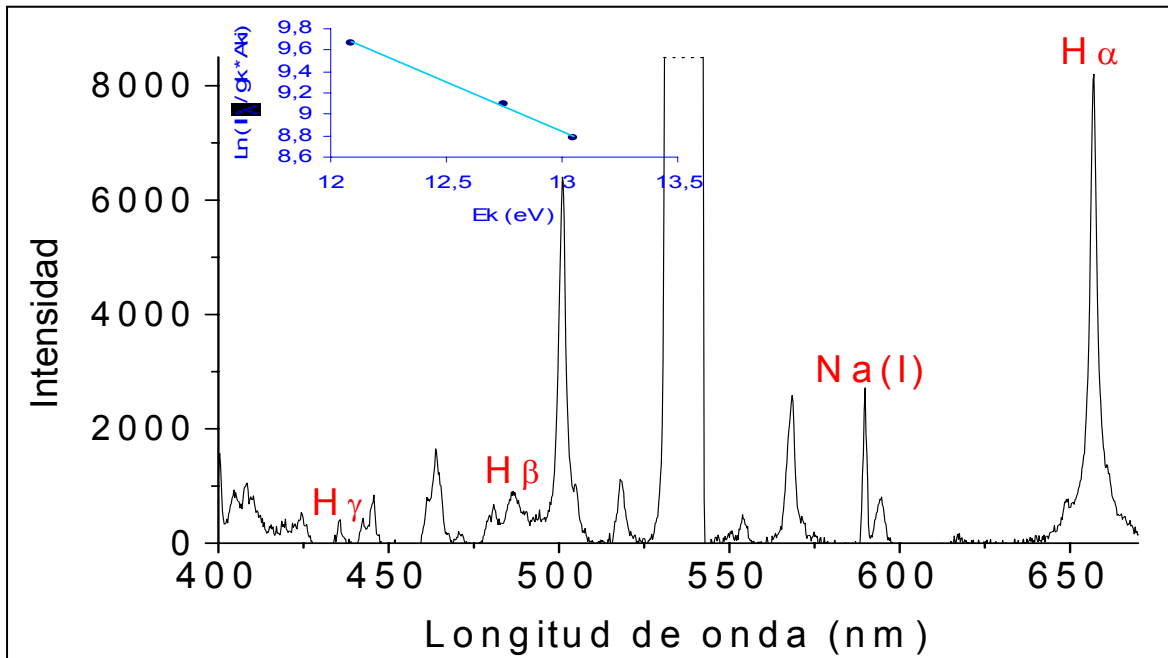


Figura 29. Espectro de emisión a $\lambda_{\text{laser}} = 532 \text{ nm}$ de Na_2SO_4 0.124 M y representación de la ecuación de Boltzman

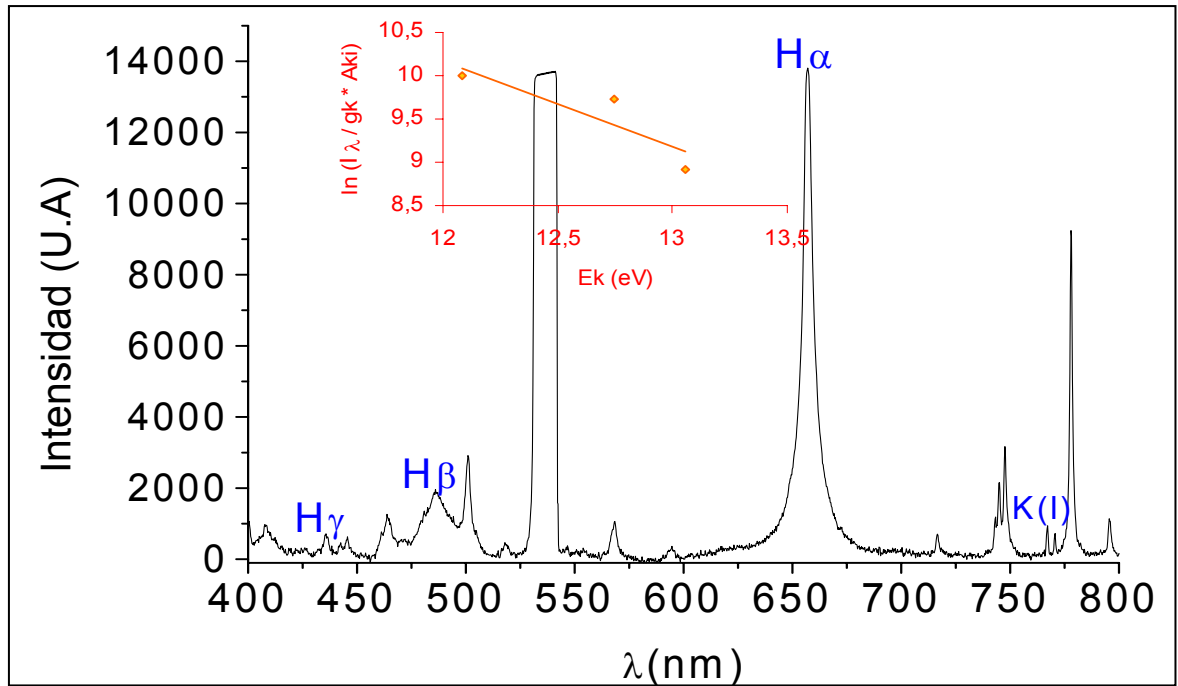


Figura 30. Espectro de emisión a $\lambda_{\text{láser}} = 532 \text{ nm}$ de KCl 0.5 M y representación de la ecuación de Boltzman

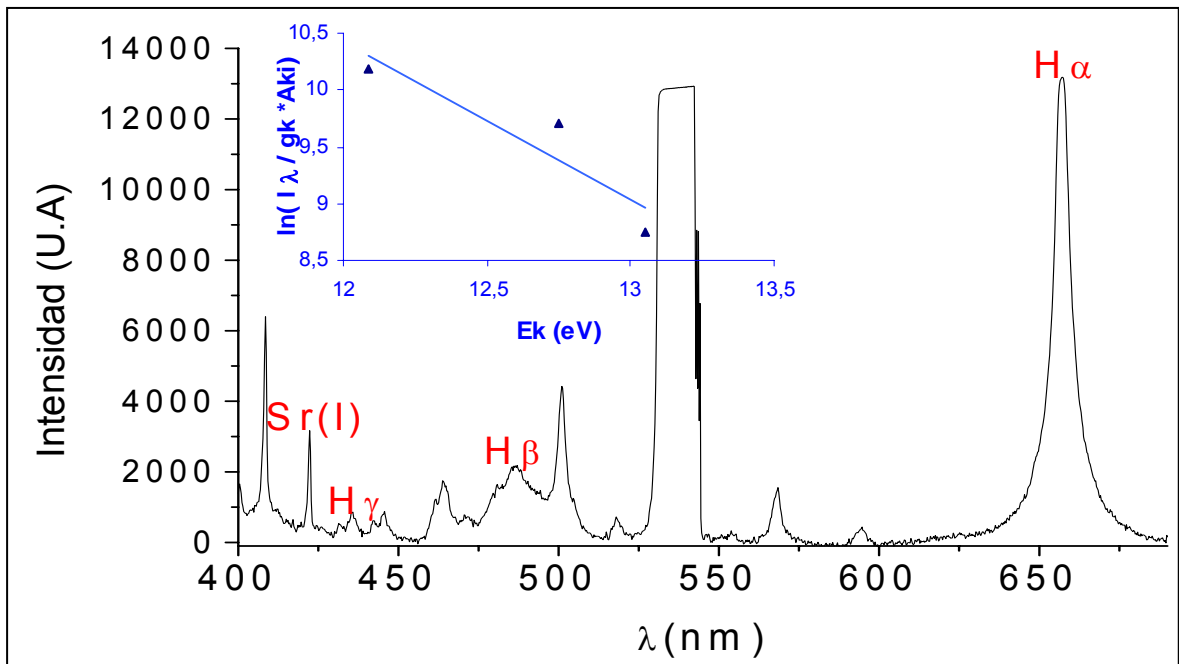


Figura 31. Espectro de emisión a $\lambda_{\text{láser}} = 532 \text{ nm}$ de SrCl_2 0.2 M y representación de la ecuación de Boltzman.

Tabla 6. Parámetros para la determinación de la temperatura del plasma a 532 nm.

Solución	R ²	m	T _{plasma} (K)	T _{plasma} media ponderada (K)
Na ₂ SO ₄ 0.124 M	0.9978	0.9117	12728,48	11041.14
KCl 0.5 M	0.7737	0.9921	11696.96	
SrCl ₂ 0.2 M	0.8489	1.3735	8448.89	

4.6.2 Temperatura del plasma a 1064 nm.

En las figuras 32 y 33 se muestran los espectros usados para determinar la temperatura del plasma a 1064 nm y la grafica de $\ln I_{\lambda} / A_{ki} g_k$ vs E_k para cada uno, en la tabla 7 se muestra las soluciones usadas, la pendiente de la grafica, el valor de R² y la temperatura media ponderada.

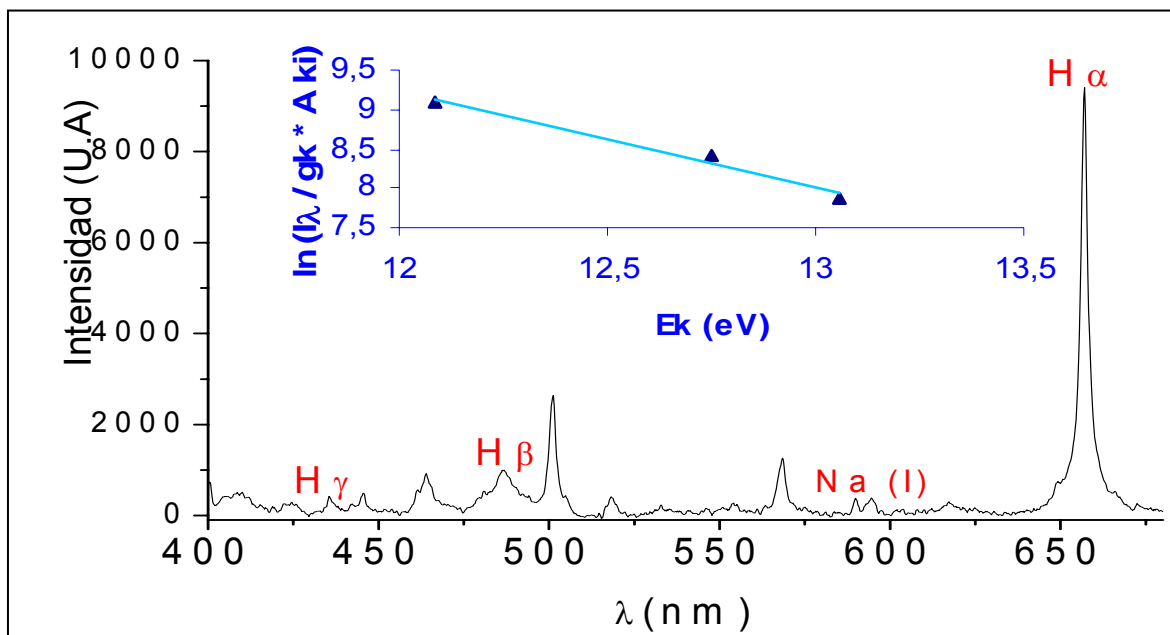


Figura 32. Espectro de emisión a $\lambda_{\text{láser}} = 1064$ nm de Na₂SO₄ 0.124 M y representación de la ecuación de Boltzman.

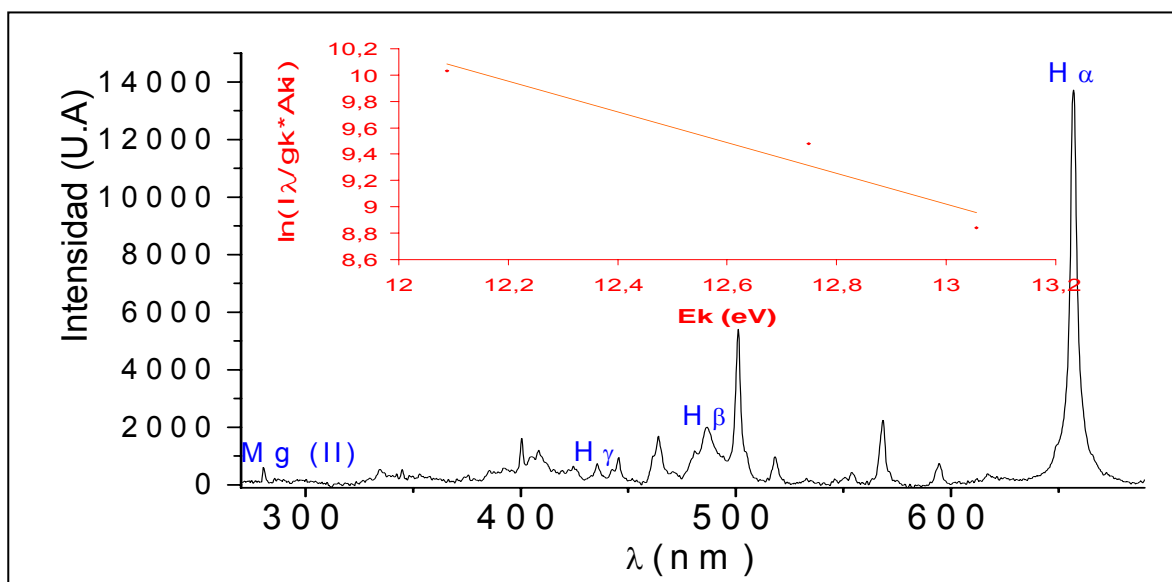


Figura 33. Espectro de emisión a $\lambda_{\text{láser}} = 1064 \text{ nm}$ de $\text{MgSO}_4 0.028 \text{ M}$ y representación de la ecuación de Boltzman.

La temperatura del plasma a 1064 nm es menor que la obtenida a 532 nm, esto concuerda con el hecho de que al disminuir la longitud de onda aumenta la energía entregada por fotón, ya que la energía por pulso para las dos longitudes de onda no es muy diferente, 150 y 170 mJ para 532 y 1064 nm respectivamente.

Tabla 7. Parámetros para la determinación de la temperatura del plasma a 1064 nm.

Solución	R^2	m	$T_{\text{plasma}} \text{ (K)}$	$T_{\text{plasma}} \text{ media ponderada (K)}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 0.124 \text{ M}$	0.9803	1.226	9465.38	
$\text{MgSO}_4 0.028 \text{ M}$	0.9381	1.1652	9959.28	9706.56

En éste trabajo la temperatura del plasma se ve afectada principalmente por la longitud de onda, para los elementos como el Na, el K y Sr con los cuales se obtienen mejores resultados a 532 nm, se logran mejores líneas de emisión a altas temperaturas del plasma generado por el láser, al contrario elementos como el Ca y el Mg presentan mejores líneas de emisión en plasmas fríos (1064 nm).

5. CONCLUSIONES

Un montaje sencillo que consta de una celda de cuarzo como portamuestra, cubierta con una ventana de zafiro para evitar el efecto del splashing, un sistema de enfoque del haz láser (prisma y lente), una fibra óptica para recolectar la radiación del plasma, un espectrógrafo y una fuente de radiación láser (Nd:YAG), permite obtener espectros de emisión atómica de buena calidad, del plasma generado en una muestra líquida, no solo para propósitos cualitativos sino que bajo las condiciones adecuadas, se logran determinaciones cuantitativas.

El plasma generado en la superficie del líquido, con un ángulo de inclinación de 90° y un sólo disparo láser, genera líneas de emisión de los elementos que constituyen las soluciones acuosas, esta configuración es suficiente para realizar un análisis de muestras líquidas. La recolección de la radiación del plasma y su caracterización se logran a través de la fibra óptica y el espectrógrafo, sin embargo la longitud de onda del láser juega un papel fundamental en las determinaciones analíticas de cada elemento. Para el estudio de soluciones acuosas por LIBS, es necesario realizar ensayos a distintas longitudes de onda del láser, y establecer con cual se obtienen los mejores espectros de emisión, y por lo tanto un análisis más preciso de la composición elemental del líquido.

Para elementos como el Sodio, el Potasio y el Sr se obtienen mejores resultados analíticos trabajando con una longitud de onda del láser de 532 nm, las soluciones de Potasio con bajas concentraciones no presentan líneas de emisión a 1064 nm, las líneas de emisión del estroncio presentan interferencias en los espectros obtenidos a 1064 nm; el plasma generado con una longitud de onda de 532 nm tiene una temperatura media ponderada de 11041.14 K.

A una longitud de onda del láser de 1064 nm se obtienen mejores resultados para los elementos Magnesio y Calcio, la temperatura calculada para el plasma generado a esta longitud de onda es 9706.56 K, esta temperatura es menor que la

determinada a 532 nm (11041.14 K), esto se puede explicar a partir de que la radiación de 532 nm tiene mas energía por fotón que la de 1064 nm.

Bajo suposiciones de LTE es posible determinar la temperatura del plasma generado en muestras liquidas con longitudes de onda del láser de 532 y 1064 nm, los parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión del Hidrogeno junto con la intensidad determinada a partir de los espectros, hacen posible esta determinación.

El método analítico por medio de áreas relativas promedio, permite obtener curvas de calibración con factores de correlación hasta 0.981, la selección de los espectros de emisión para el calculo de las áreas relativas de cada solución es determinante en el factor de correlación de las curvas obtenidas, así como en los limites de detección, ya que estos se calculan a partir de la desviación estándar de las áreas relativas calculadas para una de las soluciones del elemento de interés. Las áreas relativas se pueden calcular tomando como referencia una línea de emisión de un elemento de la matriz, en este caso del Hidrogeno ó Oxigeno ya que son los elementos presentes en mayor cantidad.

6. RECOMENDACIONES

- Hacer un análisis simultáneo de soluciones de distintos elementos a través de LIBS y una técnica bien establecida como absorción atómica, para evaluar la calidad de las determinaciones elementales y lograr una validación de la técnica para el análisis elemental de líquidos.
- Crear un software para la caracterización líneas de emisión y la determinación de áreas relativas a partir de espectros de emisión, esto con el fin de reducir el trabajo de selección de espectros y cálculos estadísticos.
- Realizar trabajos con un detector tipo CCD intensificado, para alcanzar mejor resolución y espectros de emisión de soluciones menos concentradas de los elementos de interés.
- Trabajar con plasmas formados a otras longitudes de onda del láser, y establecer una influencia mas clara de este factor en la obtención de espectros de emisión y las especies generadas durante la formación del plasma.
- Diseñar un experimento donde sea posible: disparar el haz láser con un ángulo de inclinación respecto a la superficie del líquido y obtener buenos espectros de emisión.

7. BIBLIOGRAFIA

1. SPECTRA – PHYSICS, *Quanta – Ray INDI pulsed Nd:YAG laser user's manual*, Cáp. 3
2. BRAUN. E, *Electromagnetismo de la ciencia a la tecnología*, México: Fondo de cultura económica s.a de C.V, 1992, Cap 30, URL: <http://omega.ilce.edu.mx:3000.html>, marzo de 2006.
3. ORTIZ. H, BLANCO. F, *Tesis de grado: Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS y LA-ICP-AES*, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2005, Cáp. 3.
4. BOUMANS, P. W. Inductively coupled plasma emission spectroscopy. Part 1 Methodology. Instrumentation an performance. New York: John Wiley & Sons, 1987. pp. 393 – 401.
5. SKOOG, Douglas A. HOLLER, F. James. *Principios de análisis instrumental*, Quinta edición, España: Mac Graw Hill, 2001. pp. 13-14.
6. LEE Y. I, SONG. K., and SNEDDON. J, *Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy*, New York: VCH Publishers, 1997. Cap. 5, p. 197.
7. RADZIEMSKI. L. J, CREMERS. D, *Laser-Induced Plasma and Applications*, New York: Marcel Dekker Inc, 1989.
8. RUSAK. D. A, CASTLE. B. C, SMITH. B. W, WINEFORDNER. J. D, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **27** (1997), p 257.
9. TRAN .M, SUN. Q, SMITH. B, WINEFORDNER. J. D, *Anal. Chim. Acta*, **153** (2000), p 419.
10. LEE. Y, YOO. Y. J, SNEDDON. J, *Applied. Spectroscopy*, **14** (1998), p 13.

11. TOGNONI. E, PALLESCHI. V, CORSI. M, CRISTOFORRETTI. G, Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches, *Spec. Acta B*, **57** (2002), pp 1115 – 1130.
12. SONG. K, LEE. Y.I, SNEDDON. *J. Appl. Spectrosc. Rev*, **32** (1997), pp 183 – 235.
13. SIMEONSSON. J.B, MIZIOLEK. A.W, Time-resolved emission studies of ArF laser-produced micro plasmas, *Appl. Opt*, **32** (1993), pp 939 – 947.
14. SABSABI. M, CIELO. P, Quantitative analysis of aluminium alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization, *Appl. Spectrosc*, **49** (1995), pp 499 – 507.
15. BASSIOTIS. I, DIAMANTOPOULOUA. A, GIANNOUDAKOSA. A, ROUBANI. F, KOMPITSASB. M, Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy *Spectrochimica Acta Part B*, **56** (2001), pp 671 – 683.
16. BERMAN. L.M, Wolf. P.J, Laser-induced breakdown spectroscopy of liquids: aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons, *Appl. Spectrosc*, **52** (1998), pp 438 – 443.
17. FITCHET. P. MAUCHIEN. P, WAGNER. J-F, MOULIN. C, Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, **429** (2001), pp 269 – 278.
18. CHARFI. B, ARIT. M.A, Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water, *Spectrochimica Acta Part B*, **57** (2002), pp 1141–1153.
19. CACERES. J.O, TORNERO L. J, TELLE H. H, GONZALEZ U. A, Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, **56** (2001), pp 831-838.

20. KNOPP. R, SCHERBAUM. F.J, KIM. J.I, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions, *Fresenius J. Anal. Chem*, **355** (1996), pp 16 – 20.
21. SAMEK. O, BEDDOWS. D.C.S, KAISER. J, KUKHLEVSKY. S.V, LISKA. M, TELLE. H.H, YOUNG. J, The application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ análisis of liquid samples, *Opt. Eng.* **39** (2000), pp 2248 - 2262.
22. LIERMANN. H. J, PANNE. U, NIESSNER. R, Characterization of colloidal particles by laser-induced plasma spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, **346** (1997), pp 23 - 25.
23. HO W. F, NG C. W, CHEUNG N. H. Spectrochemical Analysis of Liquids Using Laser-Induced Plasma Emissions: Effects of Laser Wavelength *Applied Spectroscopy*, **51** (1997), pp 87-91.
24. LO. K. M, CHEUNG. N. H, ArF Laser-Induced Plasma Spectroscopy for Part-per-Billion Analysis of Metal Ions in Aqueous Solutions, *Appl. Spectrosc.* **56** (2002), pp 682 – 688.
25. ST-ONGE. L, KWONG. E, SABSABI. M, VADAS E. B, Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. of Pharm. and Biomedical Anal.* **36** (2004), pp 277–284.
26. LAZIC. V, COLAO. F, FANTONI. R, SPIZZICCHINO. V, Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, **60** (2005), pp 1014 – 1024.

8. ANEXO 1. ESPECTROS A 532 nm ENSAYO 1

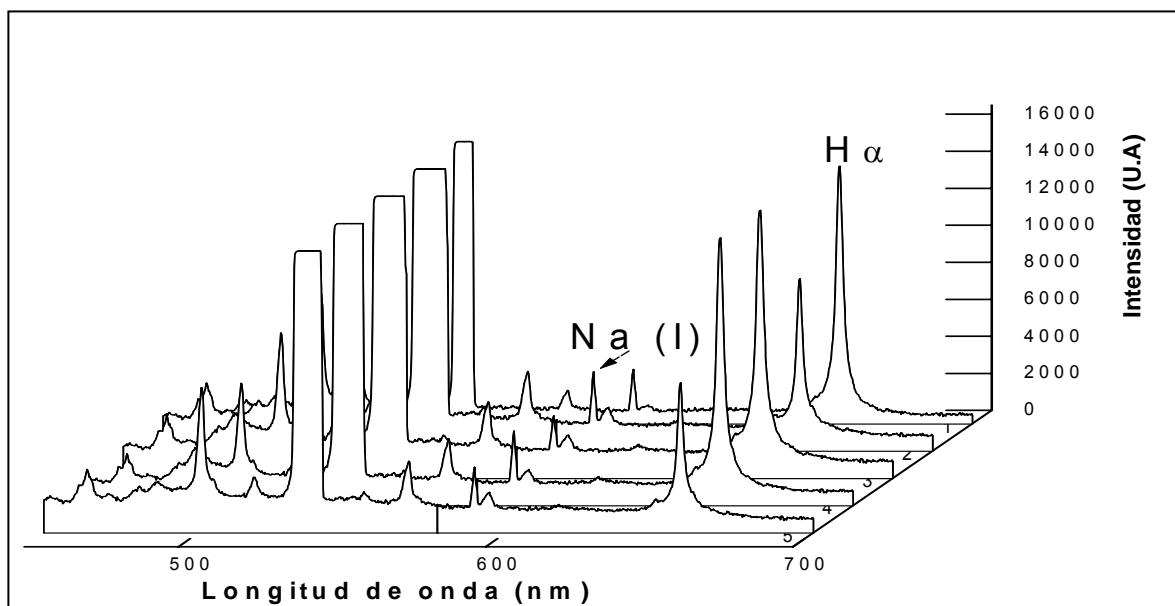


Figura A.1.1 Espectros Na₂SO₄ 0.0311 M, 532 nm

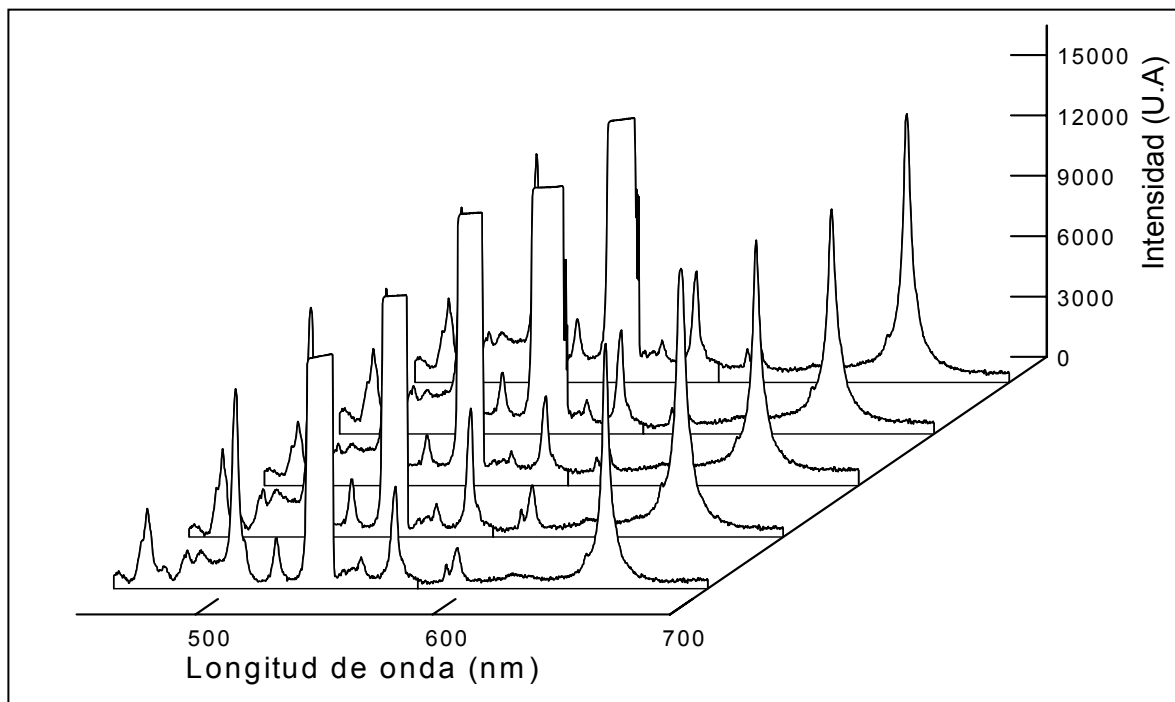


Figura A.1.2. Espectros Na₂SO₄ 0.124 M, 532 nm

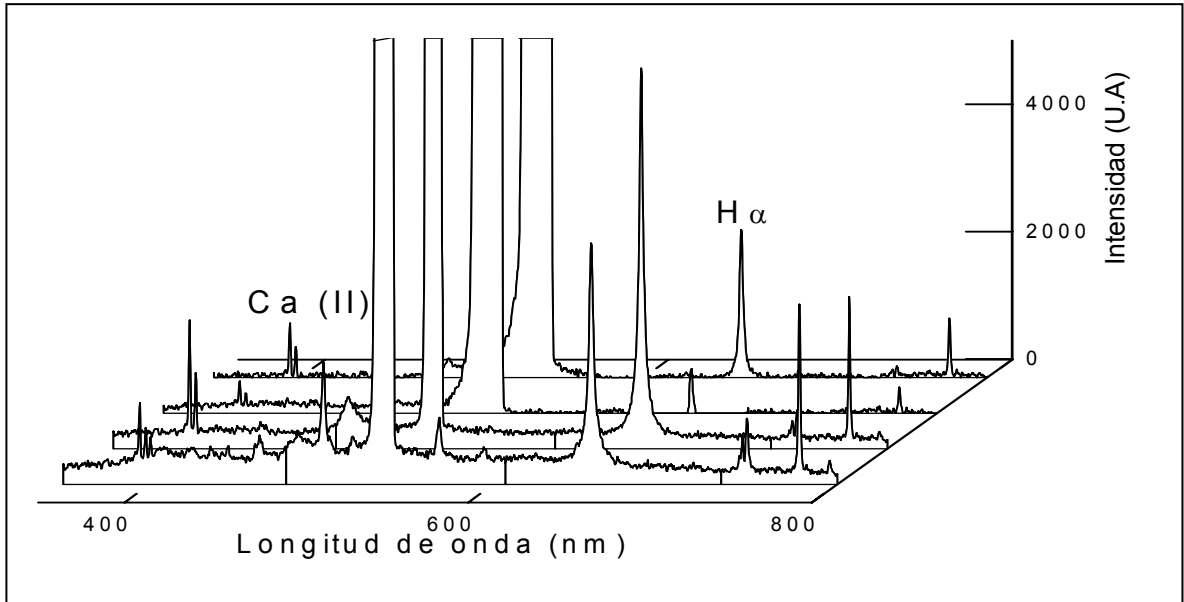


Figura A.1.3. Espectros CaCl₂ 0.052 M, 532 nm

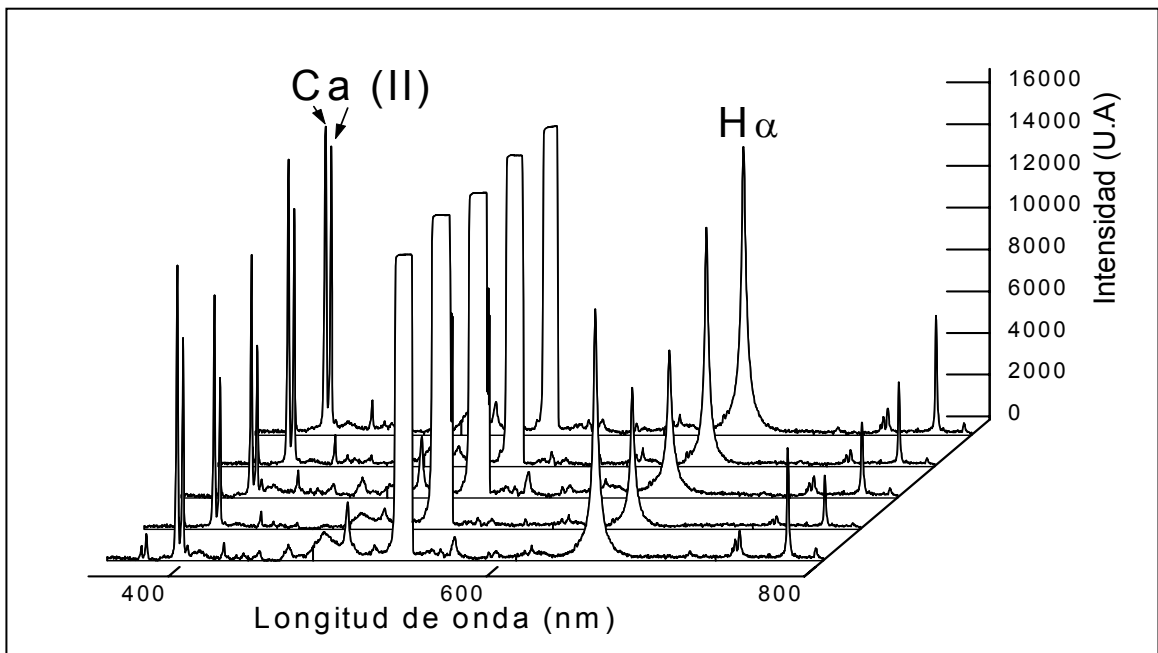


Figura A.1.4. Espectros CaCl₂ 0.71 M, 532 nm

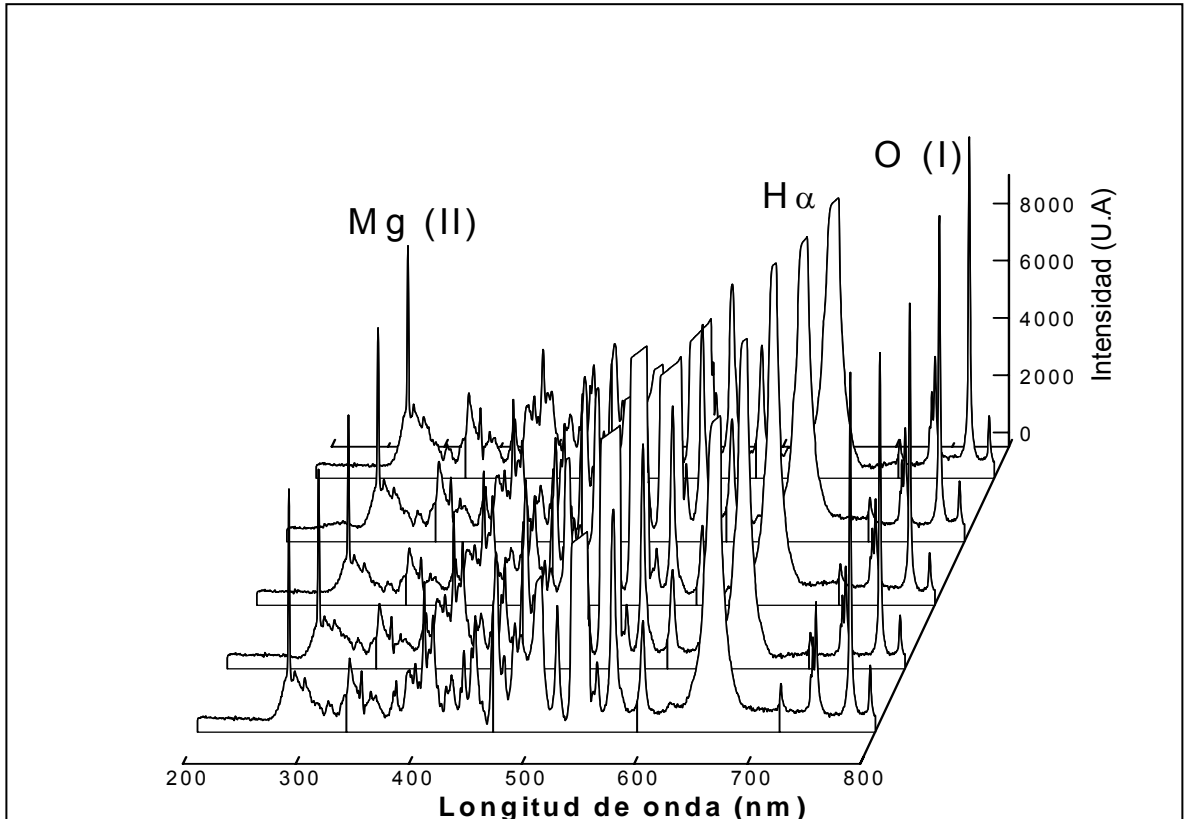


Figura A.1.5. Espectros MgSO_4 0.084 M, 532 nm

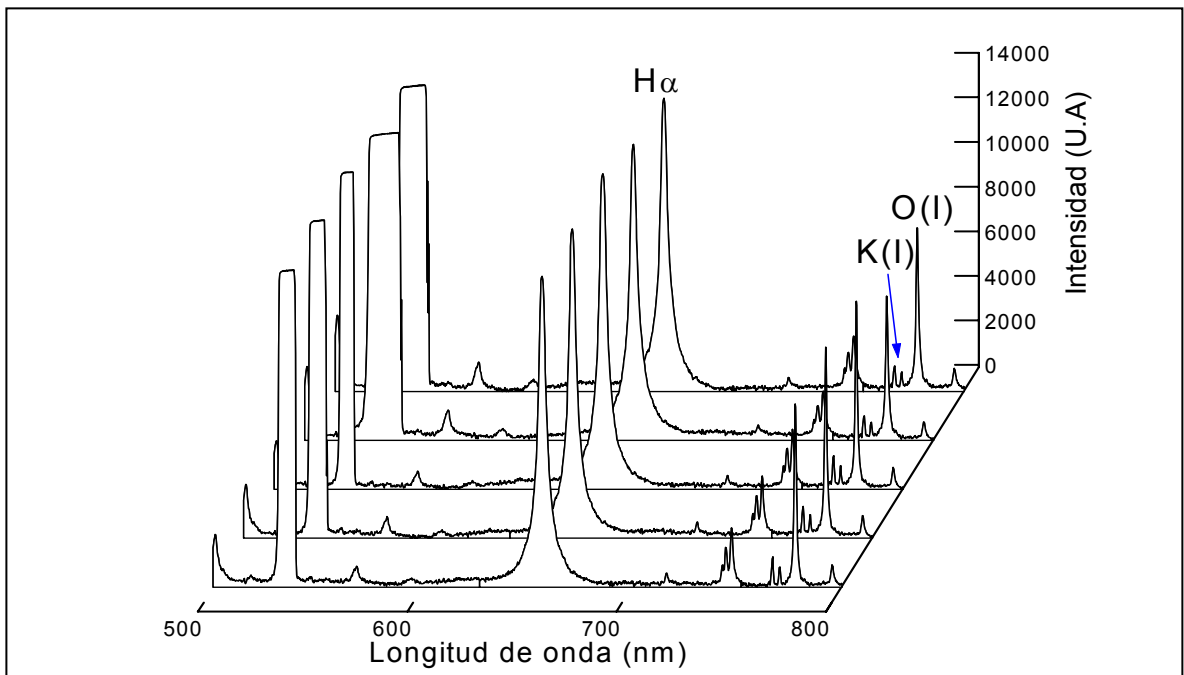


Figura A.1.6. Espectros KCl 0.743 M, 532 nm

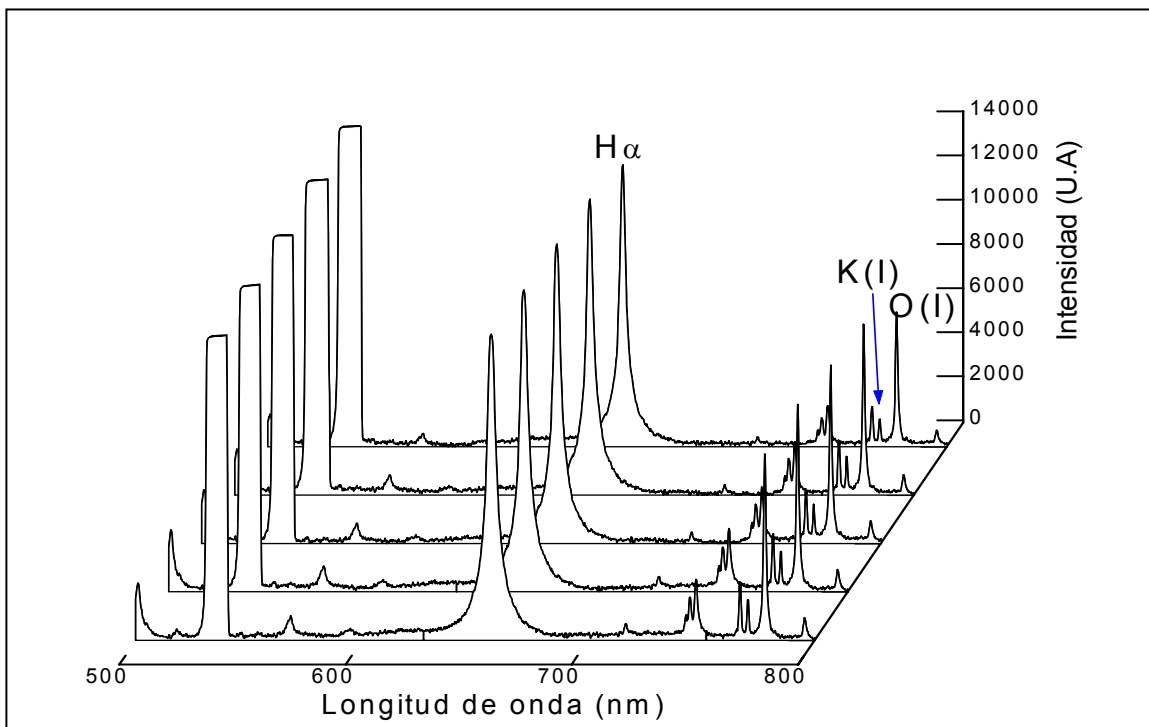


Figura A.1.7 Espectros KCl 2.5 M, 532 nm

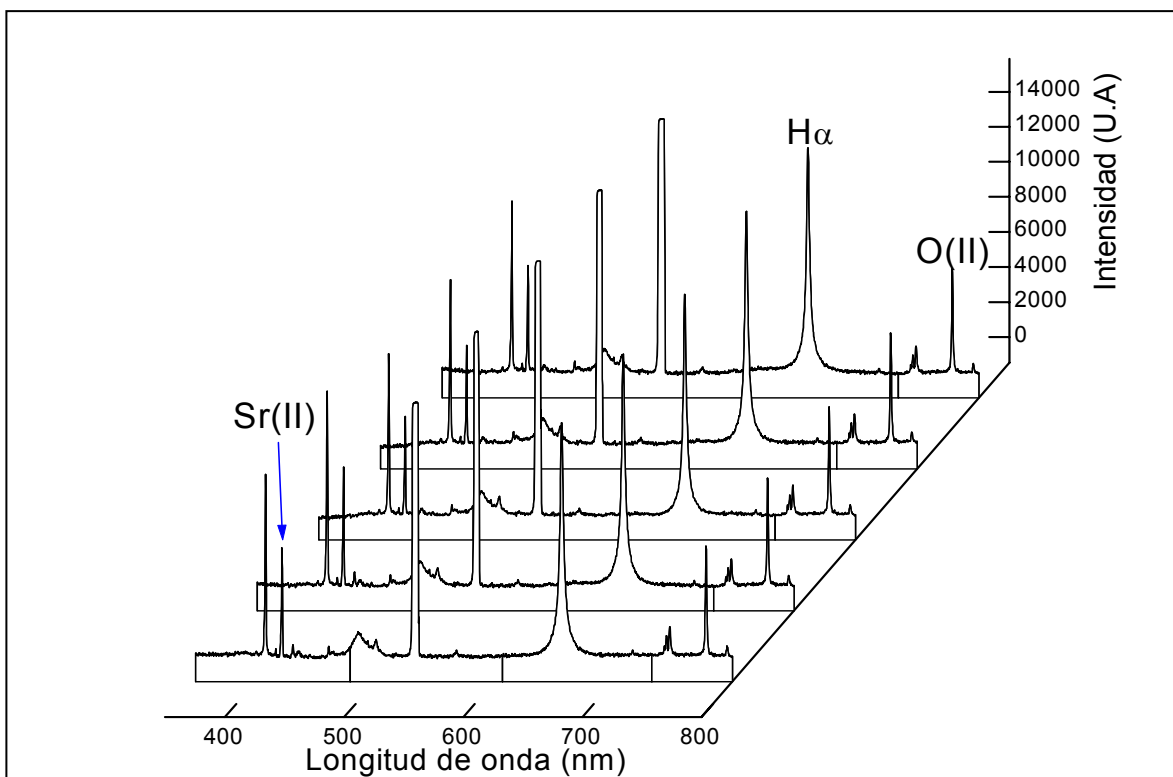


Figura A.1.8. Espectros SrCl₂ 0.349 M, 532 nm

9. ANEXO 2. ESPECTROS A 1064 nm, ENSAYO 2

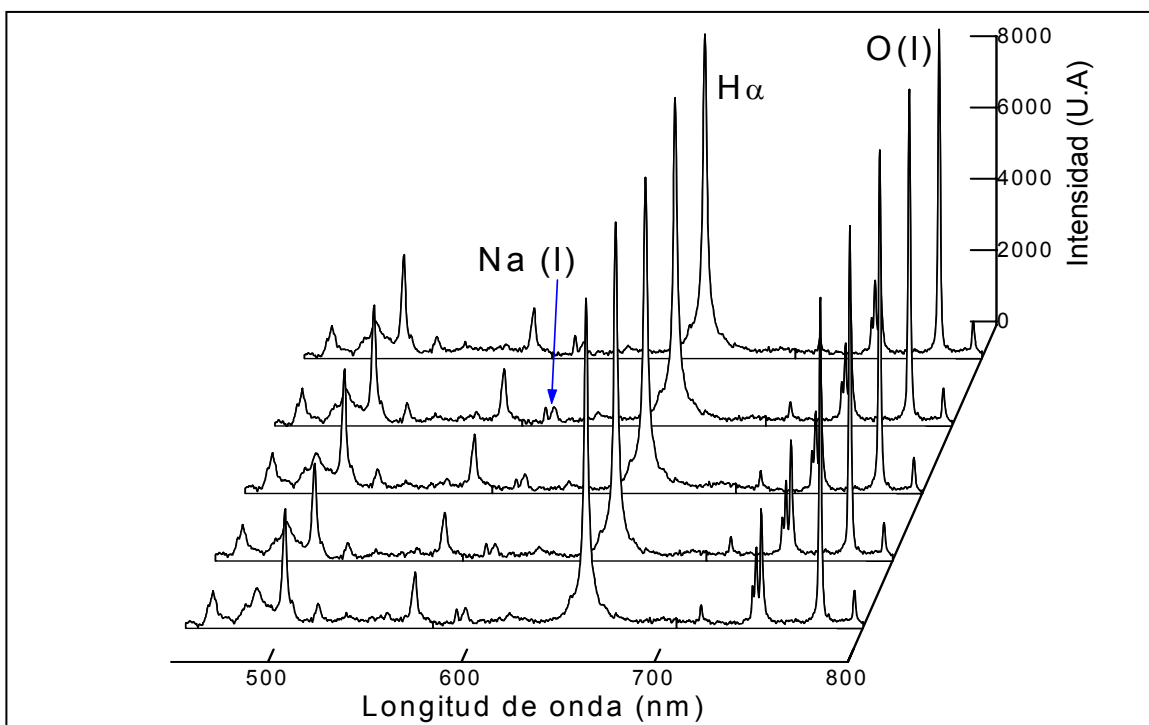


Figura A.2.1. Espectros Na_2SO_4 0.0311 M, 1064 nm

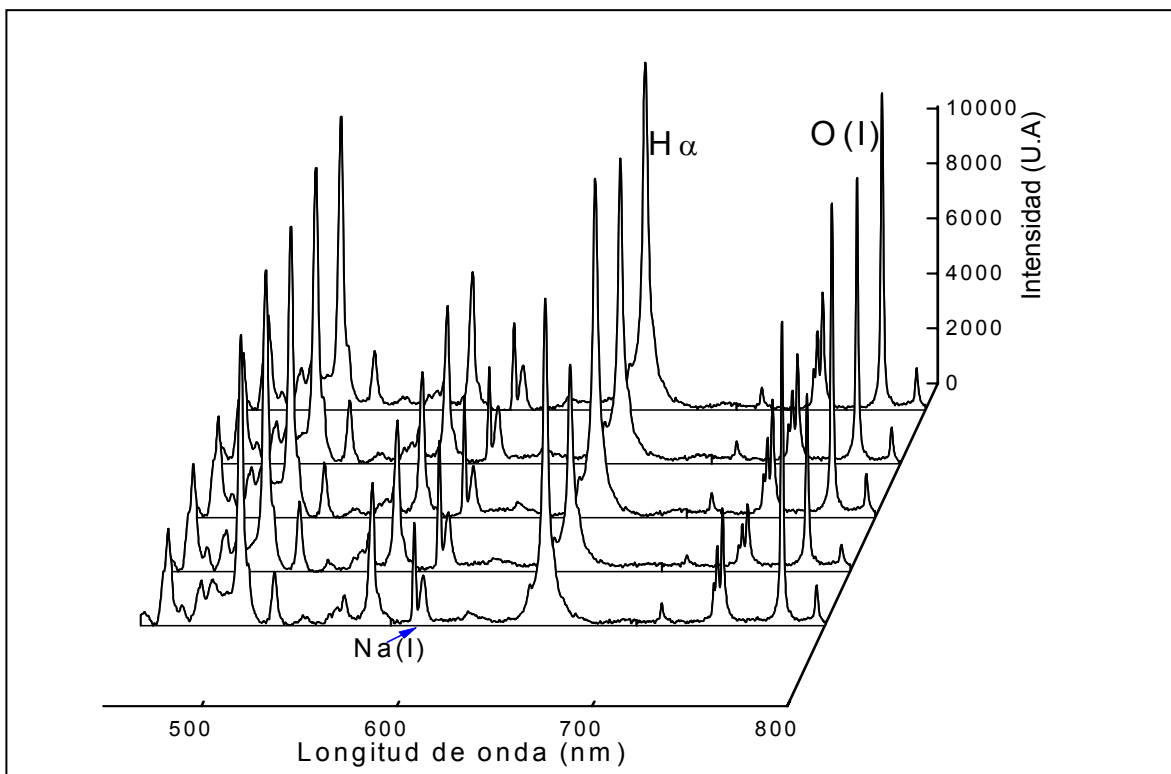


Figura A.2.2. Espectros Na_2SO_4 0.313 M, 1064 nm

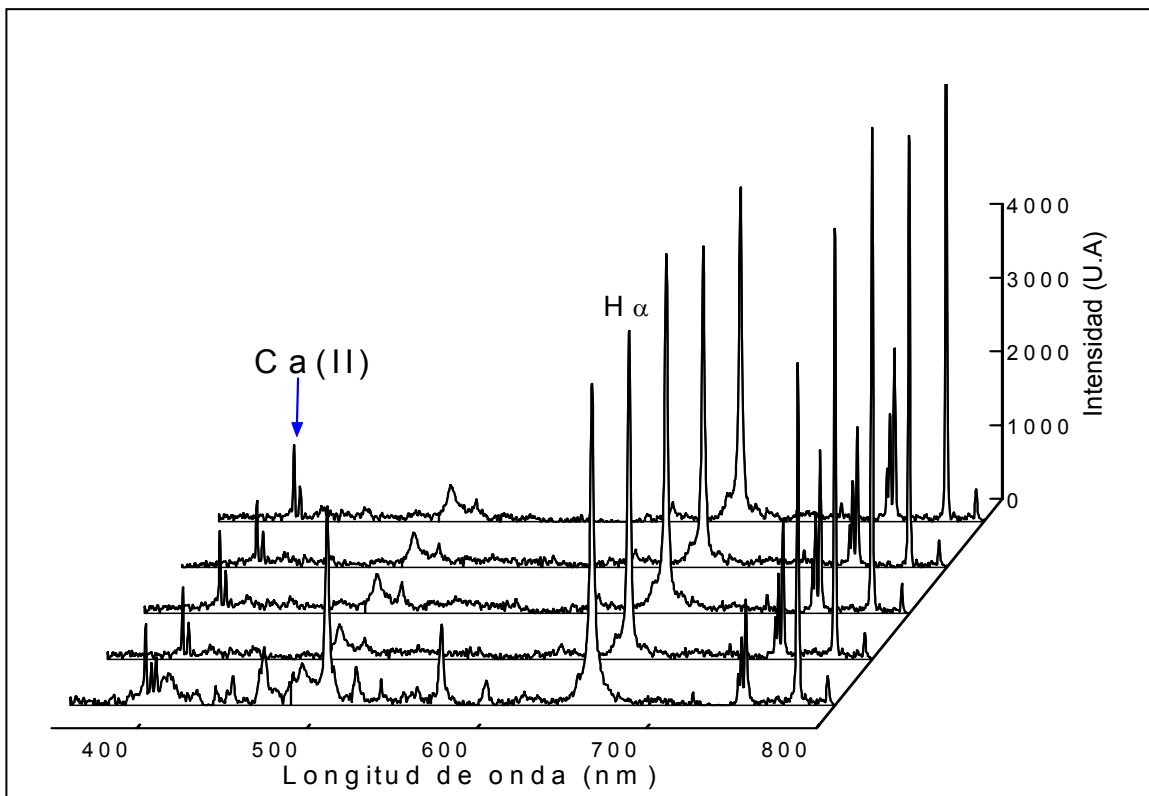


Figura. A.2.3. Espectros CaCl_2 0.052 M , 1064 nm

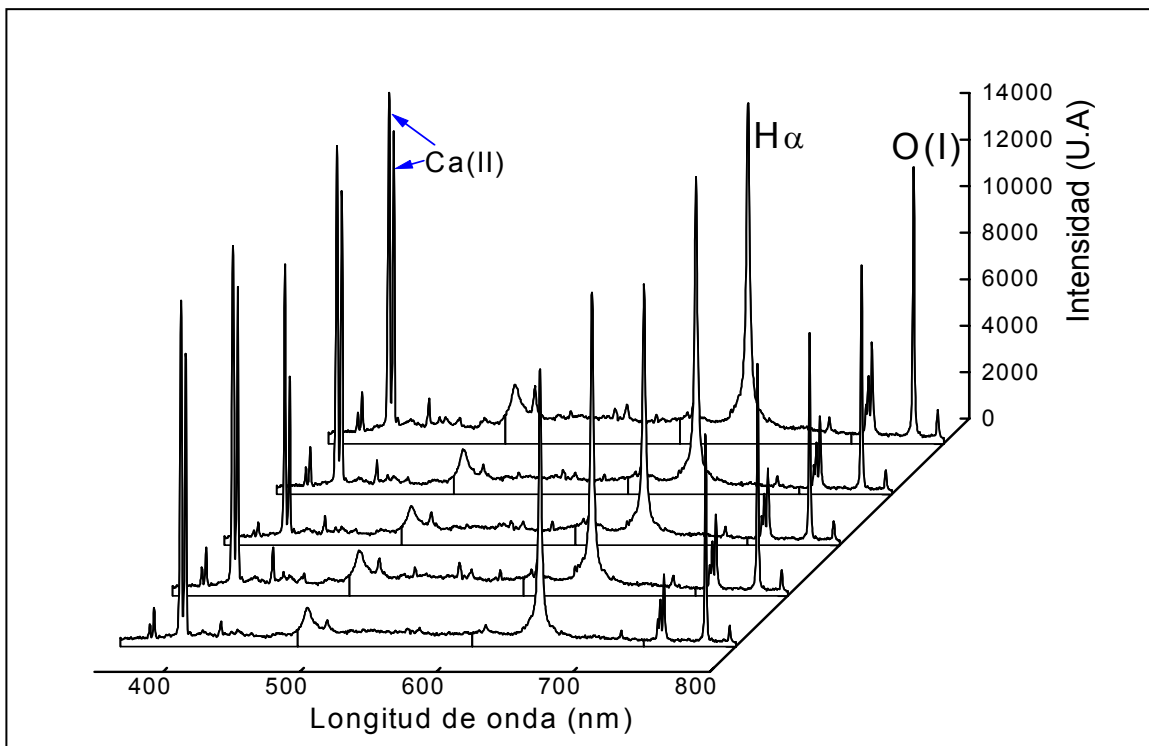


Figura A.2.4. Espectros CaCl_2 0.71 M , 1064 nm

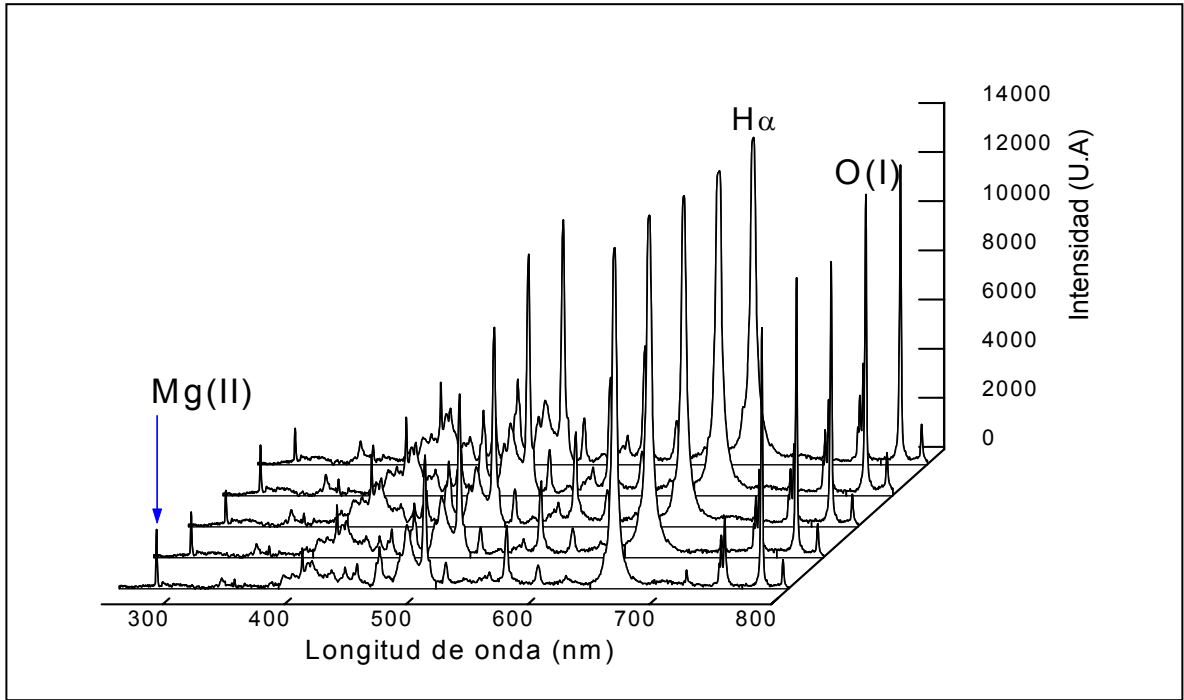


Figura A.2.5. Espectros MgSO₄ 0.084 M, 1064 nm

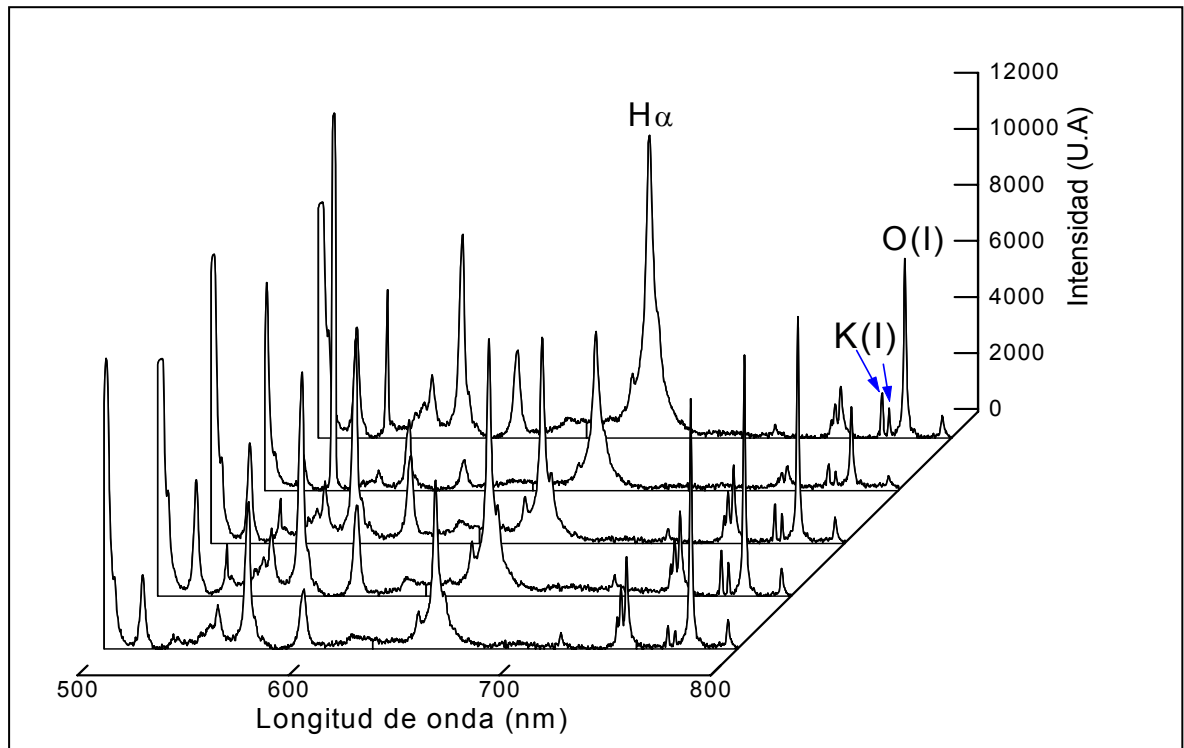


Figura. A.2.6. Espectros KCl 2.5 M, 1064 nm

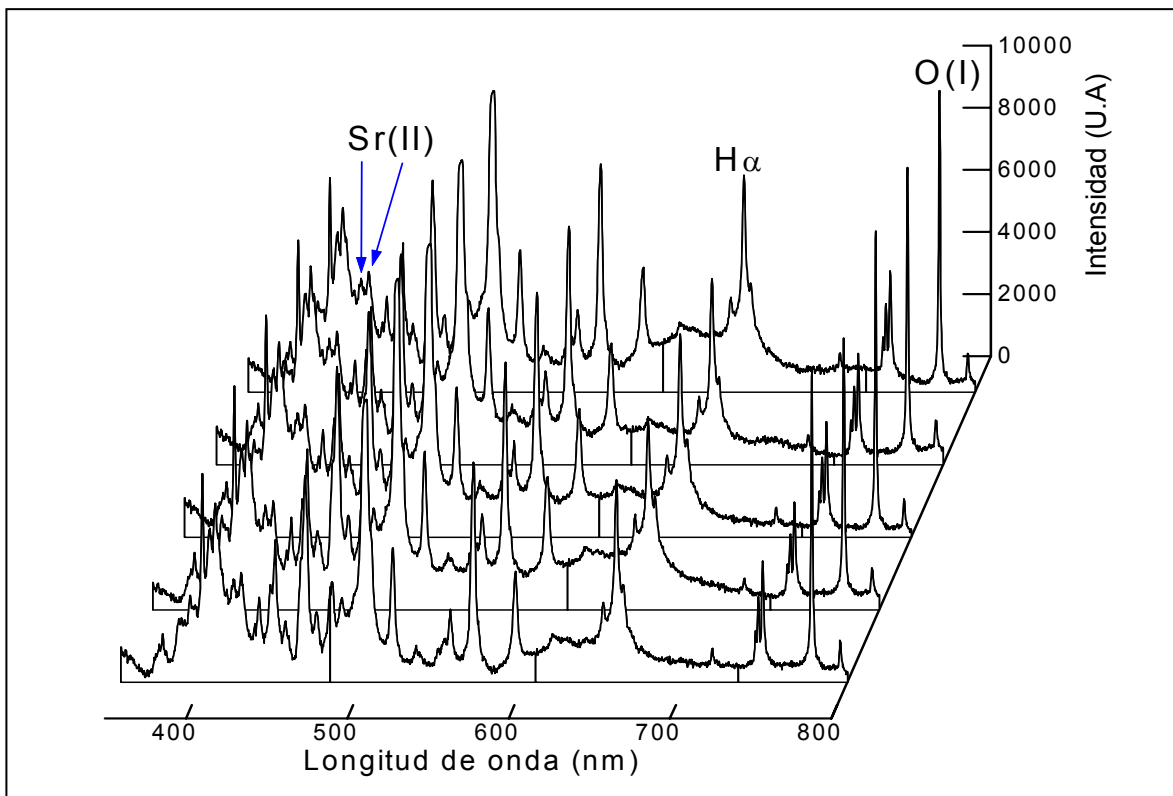


Figura A.2.7. Espectros SrCl₂ 0.349 M, 1064 nm