

**ANÁLISIS ELEMENTAL DE MUESTRAS LIQUIDAS IMPREGNADAS EN PAPEL  
POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LASER (LIBS)**

**YARITZA SÁNCHEZ VILLALBA**

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

**2014**

**ANÁLISIS ELEMENTAL DE MUESTRAS LIQUIDAS IMPREGNADAS EN PAPEL  
POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LASER (LIBS)**

**YARITZA SÁNCHEZ VILLALBA**

**Trabajo de grado para optar al título de  
Químico**

**DIRECTOR  
ENRIQUE MEJÍA OSPINO  
Químico Ph.D.**

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

**2014**

*A Dios por darme sabiduría y fortaleza en los momentos en que sentí no poder llegar a la culminación de esta meta.*

*A mi hijo Juan José Delgado Sánchez por ser la mayor motivación en mi vida, por regalarme tanto amor y porque sin saberlo es quien me ha dado fuerzas para terminar esta etapa y comenzar muchas más.*

*A mis padres por su gran esfuerzo y dedicación para formarme como persona y profesional, por creer y confiar en mí en cada uno de los retos que he tenido que asumir, y porque gracias a ellos soy quien soy hoy en día.*

*A mi tío Pedro Sánchez por creer y sentirse orgulloso de mí siempre a pesar de las circunstancias.*

*A mi abue Marielita, por ser mi amiga, escucharme y apoyarme siempre.*

*A mi tío William Sánchez por su gran apoyo durante todo este proceso.*

*A José Jair Delgado por compartir tantos años juntos.*

*Ya cada una de las personas que han hecho parte de mi vida y de una u otra forma han contribuido en mi formación personal y profesional.*

*Yaritza Sánchez*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al director de esta tesis el profesor Enrique Mejía Ospino, quiero agradecerle por confiar en mí para la realización de este trabajo, por permitirme trabajar en el laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM), por su enorme paciencia y colaboración en el momento oportuno.

Al profe Rafael Cabanzo por su amabilidad y colaboración en el desarrollo de este proceso.

A Fabián Tunarosa por brindarme todas las bases para la realización de este proyecto y colaborarme con mucha paciencia y amabilidad.

A mis amigos Marce Acevedo y Mario Quintero por estar ahí siempre no importa la circunstancia, los quiero mucho.

A Nelson Gutiérrez por ayudarme a llevar a término esta investigación.

A mis familiares gracias por brindarme su apoyo incondicional.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	15
1.MARCO TEORICO	17
1.1.ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LASER (LIBS)	17
1.1.1.Reseña Historica	17
1.1.2. Principio	19
1.2. INSTRUMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS	20
1.2.1. Fuente de Excitación	20
1.2.2. Ablación laser	21
1.2.3. Laser Nd:YAG	22
1.2.4 Sistemas colectores de la radiación emitida por el plasma	22
1.2.5. Análisis de la radiación emitida por el plasma	22
1.2.5.1 Espectrómetro Czerny-Turner	23
1.2.6. Sistemas de detección de luz	24
1.2.6.1. Charge Coupled Device (CCD)	24
1.3. EQUIPO Y MONTAJE	25
1.3.1. Láser Nd: YAG	25
1.3.2. Lente de cuarzo	25
1.3.3. Cámara de ablación	25
1.3.4. Espectrómetro	25
1.4. ANÁLISIS CUANTITATIVO EN LIBS	26
1.4.1. Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)	27
1.5. AGUA DE FORMACIÓN	28
1.5.1. Agua intersticial	28
1.5.1.1. Agua singenética	28
1.5.1.2. Epigenética	29
1.5.1.3 Diagenética	29

1.5.2. Agua meteórica	29
1.5.3. Agua magmática	29
2. ANTECEDENTES	30
3. METODOLOGÍA	32
3.1. OBTENCIÓN DE MUESTRAS	32
3.2. MONTAJE LIBS	32
3.2.1. Descripción del montaje experimental	33
3.3. SELECCIÓN DE LOS PARÁMETROS ADECUADOS PARA LA OBTENCIÓN DE ESPECTROS	37
3.4. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PATRÓN	37
3.4.1. Soluciones patrón para la calibración	38
3.4.1.1. Bario ( $Ba^{++}$ )	38
3.4.1.2. Calcio ( $Ca^{++}$ )	38
3.4.1.3. Potasio ( $K^+$ )	39
3.4.1.4. Sodio ( $Na^+$ )	39
3.5. CALIBRACIÓN	40
3.6 ANÁLISIS DE MUESTRAS DE AGUA DE FORMACIÓN	42
3.7. ANÁLISIS DE DATOS	42
4. RESULTADOS	43
4.1. CALIBRACIÓN	43
4.1.1. Bario ( $Ba^{++}$ )	43
4.1.2. Calcio ( $Ca^{+2}$ )	45
4.1.3. Sodio ( $Na^+$ )	47
4.1.4. Potasio ( $K^+$ )	48
4.2. MUESTRAS	51
5. CONCLUSIONES	54
6. RECOMENDACIONES	55
BIBLIOGRAFÍA	56
ANEXOS	60

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama energético de un láser Nd: YAG	21
Figura 2. Esquema óptico de un espectrómetro Czerny-Turner	23
Figura 3. Esquema general de un montaje LIBS	26
FIGURA 4. Montaje experimental	32
Figura 5. (B) Láser pulsado Nd: YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi)	33
Figura 6. (C) Prisma	34
Figura 7. (D) Lentes de cuarzo	34
Figura 8. Fotografía de la cámara de ablación (F) acoplada al portamuestras (E), desde dos perspectivas, izquierda (arriba), derecha (frente).	35
Figura 9. Espectrógrafo Shamrock 500i acoplado a un detector ICCD	35
Figura 10. Impregnación de las muestras en los papeles de filtro	40
Figura 11. Proceso de secado de las muestras después de la impregnación	41
Figura 12. Curva de calibración para la determinación de $Ba^{+2}$ . Primer rango	44
Figura 13. Curva de calibración para la determinación de $Ba^{+2}$ . Segundo rango	44
Figura 14. Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de $Ba^{++}$	45
Figura 15. Curva de calibración para la determinación de $Ca^{+2}$	46
Figura 16. Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de $Ca^{++}$	47
Figura 17. Curva de calibración para la determinación de $Na^{+}$	47
Figura 18. Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de $Na^{+}$	48
Figura 19. Curva de calibración para la determinación de $K^{+}$	49
Figura 20. Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de $K^{+}$	50
Figura 21. Espectros de emisión de la muestra de agua de formación (II)	52
Figura 22. Espectros de emisión de la muestra de agua de formación (VI)	53

Figura 23. Espectros LIBS obtenidos para diferentes valores de tiempo de retardo y tiempo de integración (a) $t_d = 1 \mu s$ , $t_b = 10 \mu s$ (b) $t_d = 2 \mu s$ , $t_b = 10 \mu s$ (c) $t_d = 3 \mu s$ , $t_b = 1 \mu s$ (d) $t_d = 3 \mu s$ , $t_b = 10 \mu s$ (e) $t_d = 3 \mu s$ , $t_b = 15 \mu s$ (f) $t_d = 15 \mu s$ , $t_b = 10 \mu s$	60
Figura 24. Gráfica de residuales de SLR de $Na^+$	62
Figura 25. Gráfica de residuales de SLR de $Ca^{+2}$	63
Figura 26. Gráfica de residuales de SLR de $K^+$	64
Figura 27. Gráfica de residuales de SLR de $Ba^{+2}$ (Primer rango)	66
Figura 28. Gráfica de residuales de SLR de $Ba^{+2}$ (Segundo rango)	66

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Principales logros en el desarrollo de la técnica LIBS	19
Tabla 2. Parámetros instrumentales del montaje LIBS	35
Tabla 3. Puntos de concentración para calibración Ba <sup>++</sup>	38
Tabla 4. Puntos de concentración para calibración Ca <sup>++</sup>	38
Tabla 5. Puntos de concentración para calibración K <sup>+</sup>	39
Tabla 6. Puntos de concentración para calibración Na <sup>+</sup>	39
Tabla 7. Parámetros de operación utilizados en la calibración de la metodología	41
Tabla 8. Parámetros analíticos de la calibración de Ba <sup>+2</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)	45
Tabla 9. Parámetros analíticos de la calibración de Ca <sup>+2</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)	46
Tabla 10. Parámetros analíticos de la calibración de Na <sup>+</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)	48
Tabla 11. Parámetros analíticos de la calibración de K <sup>+</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)	49
Tabla 12. Cuantificación de los elementos metálicos en las muestras de agua de formación	51
Tabla 13. Gráfica de residuales de SLR de Na <sup>+</sup>	62
Tabla 14. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Ca <sup>+2</sup>	63
Tabla 15. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de K <sup>+</sup>	64
Tabla 16. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Ba <sup>+2</sup> . (Primer rango)	65
Tabla 17. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de Ba <sup>+2</sup> . (Segundo rango)	65

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. Selección de los parámetros adecuados para la obtención de espectros	60
ANEXO B. Confirmación de la SLR para cada uno de los metales analizados	62

**TÍTULO:** Análisis elemental de muestras líquidas impregnadas en papel por espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS)\*

**AUTOR:** Yaritza Sánchez Villalba\*\*

**PALABRAS CLAVE:** LIBS, Análisis elemental, espectroscopía.

## **CONTENIDO**

La espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS) constituye una técnica emergente para el análisis elemental, tiene la ventaja de presentar una instrumentación relativamente sencilla, además de necesitar escasa o nula preparación de las muestras, presenta alta reproducibilidad, sensibilidad y permite analizar muestras en cualquier estado de agregación.

Las muestras líquidas a diferencia de las muestras sólidas y gaseosas presentan baja sensibilidad y reproducibilidad debido a que no existe buena generación del plasma en los análisis. Entre los métodos conocidos para analizar muestras líquidas por LIBS se encuentran el método de gota y el método de análisis por celda, pero estos dos métodos son dispendiosos debido al splashing que forma una pequeña nube de vapor sobre la superficie del líquido opacando las emisiones del plasma y de igual manera también produce ondas de choque que son ondulaciones en la superficie del líquido las cuales desenfocan el haz del láser, como consecuencia de estos fenómenos el tiempo de duración del plasma disminuye y la intensidad de las líneas espectrales se reducen.

En esta tesis se presentan los primeros resultados en la implementación de ésta técnica para el análisis elemental en muestras líquidas soportadas en una matriz sólida absorbente, en este caso papel de filtro. Las curvas de calibración se construyeron usando soluciones estándar con concentración variable y se calcularon los límites de detección para cada elemento. Los espectros LIBS se obtuvieron por acumulación de la señal espectral de varios impactos láser. Se realizó la determinación cuantitativa de metales (Ba, Ca, K y Na) en soluciones acuosas y se encontró una nueva metodología para el análisis de muestras líquidas por medio de la técnica LIBS.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Enrique Mejía-Ospino

**TITLE:** Elemental analysis of liquid samples in paper impregnated spectroscopy laser induced plasma (LIBS)\*

**AUTHOR:** Yaritza Sánchez Villalba\*\*

**KEYWORDS:** LIBS, elemental analysis, spectroscopy.

## **CONTENT**

Spectroscopy laser induced plasma (LIBS) is an emerging technique for elemental analysis has the advantage of providing a relatively simple implementation, as well as requiring little or no sample preparation, has high reproducibility, sensitivity and allows analyzing samples in any state of aggregation.

Unlike liquid solid sample and gas samples have low sensitivity and reproducibility because there is no good generation of plasma in the analysis. Known methods for analyzing liquid samples by LIBS include the drop method and the method of analysis per cell, but these two methods are tedious due to splashing which forms a small cloud of steam on the liquid surface obscuring emission of plasma and likewise also produces shock waves that are surface waves in the fluid which defocus the laser beam as a result of these phenomena, the time duration of the plasma decreases and the intensity of spectral lines are reduced.

The first results are presented in the implementation of this technique for elemental analysis in liquid samples supported on an absorbent solid matrix in this thesis, in this case the filter paper. Standard curves were constructed using standard solutions with varying concentration and detection limits were calculated for each element. The LIBS spectra were obtained by accumulating the spectral signal of several laser impacts. Quantitative determination of metals (Ba, Ca, K and Na) is conducted in aqueous solutions and new methodology for the analysis of liquid samples by the LIBS technique found.

---

\* Undergraduate Thesis

\*\* Science College, Department of Chemistry, Thesis Advisor: Enrique Mejía-Ospino

## INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS) - *laser induced breakdown spectroscopy*, se basa en la observación espectroscópica de la generación de un plasma inducido por un haz de láser cuando un material en cualquier estado de agregación es irradiado, produciéndose ablación del material, atomización, excitación y un plasma que al relajarse emite radiación característica de las especies que lo componen, permitiendo de esta manera realizar análisis elemental cualitativo y cuantitativo. LIBS es un método rápido, local y no destructivo, que permite trabajar a grandes distancias entre la muestra bajo investigación y el sistema de detección. (Jaimes E, 2005; Sánchez M, 2007)

La absorción atómica (AA) y la espectroscopía de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-AES) son las técnicas más utilizadas para realizar análisis elemental, sin embargo estas metodologías presentan una serie de inconvenientes como son: utilización de solventes costosos, procesos de digestión, contaminación con reactivos, uso de reactivos peligrosos y destrucción de la matriz por incineración. Mientras que la técnica LIBS presenta un gran número de ventajas. La más llamativa entre todas es el hecho de que ésta técnica no necesita preparación de muestra, lo cual evita el costo de los solventes, la contaminación que estos causan y los peligros de los sistemas de incineración. Otra ventaja muy importante es que los tiempos de análisis son relativamente cortos. Además permite la utilización de fibra óptica y lentes, que permiten dirigir y recolectar la radiación en lugares que de otra manera serían de difícil acceso; esto la hace particularmente atractiva para el análisis de materiales peligrosos, a altas temperaturas o para el trabajo en ambientes hostiles. (Sánchez M, 2007)

Se evidencia el interés de la comunidad científica, en desarrollar la técnica LIBS para el análisis de matrices líquidas, porque a diferencia de otras técnicas espectroscópicas, está, no requiere preparación de las muestras y por ende disminuye el tiempo y costo de los análisis. Por tal razón se hacen evidentes las

propuestas de los laboratorios para mejorar esta técnica de análisis entre ellas incluyen sistemas de goteo, sistemas de nebulización, configuraciones de doble pulso, etc.

En este trabajo se introduce una nueva metodología para el análisis de soluciones acuosas por espectroscopía de plasma inducida por láser. Dicho arreglo, utilizó una matriz sólida absorbente (papel) donde se encuentra impregnada la muestra líquida. Se analizaron soluciones acuosas de Ba, Ca, Na y K. Los valores de los límites de detección (LODs) obtenidos para los metales sensibles fueron del orden de (0,051 – 2,59) ppm.

Las muestras seleccionadas para esta investigación fueron agua de formación, conocidas en la industria petrolera generalmente como el fluido asociado a los hidrocarburos en yacimiento.<sup>[3]</sup> Dichas muestras provienen de diversos campos petrolíferos y fueron usadas en trabajos de grado anteriores (Tunarrosa F, 2013) llevados a cabo en el laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) de la universidad industrial de Santander (UIS).

Logrando demostrar que el uso de papel como material absorbente para el análisis de soluciones acuosas genera excelentes características analíticas, obteniendo señales repetibles, resueltas e intensas para cada uno de los metales analizados (Ba, Ca, Na y K).

## **1. MARCO TEORICO**

### **1.1. ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LASER (LIBS)**

La espectroscopia de plasma inducida por láser es una técnica capaz de analizar la composición atómica de cualquier material sin importar el estado de agregación en que se encuentre. (Pinto M, 2013) LIBS posee algunas ventajas sobre los métodos tradicionales de espectroscopia de emisión atómica: capacidad para analizar cualquier fase de la materia, análisis multi-elemental no destructivo, velocidad de análisis, muestras de pequeño tamaño, portabilidad y análisis sin contacto. Estas características hacen de LIBS una técnica analítica atractiva con el potencial para una amplia gama de aplicaciones. (Taylor A, 2012) Además 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, (Molano J, 2012) la identificación de materiales geológicos (Herrera S, 2012), análisis elemental en carbones, (Ortiz H, 2005) estudio del patrimonio cultural, (Perez A, 2009) análisis elemental de polímeros, (Jaimes S, 2011) etc.

La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) puede ser considerada como una de las técnicas más dinámicas y prometedoras en el campo de la espectroscopia atómica.

#### **1.1.1. Reseña Historica**

La técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) consiste en generar un plasma mediante ablación láser y analizar espectroscópicamente su emisión. Sus inicios son contemporáneos con la aparición del láser y ya en la literatura de la década del 60 aparecen reportes referidos al análisis de plasmas generados por la

interacción de láseres con medios gaseosos o sólidos. (Sarkar A, 2010) Durante la década del 70 se publicaron aplicaciones LIBS al análisis de metales. En lo que respecta a medios líquidos, no fue hasta la década del 80 cuando se reportó la primera aplicación, la que consistió en determinar la presencia de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, B, y Al en agua. Por otro lado, entre las décadas del 60 y 80, se hicieron avances fundamentalmente en el desarrollo de láseres y en particular, a mediados de la década de los 60's, se desarrollaron los láseres pulsados de Nd:YAG, que continúan siendo en la actualidad los más empleados para realizar experimentos LIBS.

En la **tabla 1** se muestra un resumen de los principales logros que se registran en la literatura, relativos al desarrollo de la técnica LIBS.

Durante los últimos 20 años, la técnica LIBS ha hecho progresos significativos hasta convertirse en una tecnología comercialmente viable. Gran parte del trabajo de investigación en relación con esta técnica se ha centrado por un lado en el desarrollo de instrumentación, lo cual permitió que hoy pueda contarse con equipos comerciales compactos, portátiles y sistemas para uso en laboratorio con múltiples posibilidades. (Alvira F, 2011)

Por otro lado se han desarrollado muchas aplicaciones a problemas concretos en los más diversos campos, por ejemplo se destaca su utilización para detectar la corrosión en los reactores nucleares, se realizan análisis de muestras líquidas, aerosoles peligrosos y su participación más significativa es en las investigaciones realizadas en marte por parte de la NASA en el 2011. (Cremers et al, 2013)

**Tabla 1. Principales logros en el desarrollo de la técnica LIBS**

<b>AÑO</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>
1960	Primer laser en funcionamiento.
1962	Se emplea un plasma generado por láser para analizar la composición de la superficie de un material sólido.
1964	Primer reporte de un plasma generado por láser en un gas.
1964	Se inventa el láser de Nd:YAG, el láser más empleado para realizar LIBS.
1966	Se estudian las características de un plasma generado por láser en aire.
1966	Se emplea LIBS para el análisis de Ni y Cr en sustratos metálicos de Fe.
1970	Se comparan los regímenes Q-switch y free running de láseres de estado sólido para su empleo en LIBS.
1972	Análisis de aceros empleando un láser de Nd:YAG en modo Q-switch.
1983	Aplicación de LIBS al análisis de aerosoles de materiales contaminantes.
1984	Se demuestra la aplicabilidad de LIBS al análisis de líquidos.
1987	Se emplea LIBS como herramienta de diagnóstico en la industria nuclear.
1992	Se demuestra la aplicabilidad de LIBS para realizar análisis a distancia.
1996	Se desarrolla el primer equipo portátil de LIBS para analizar contaminantes.
1996	Se reporta el uso de LIBS empleando fibra óptica para conducir el haz láser.
1997	Aplicación de LIBS para realizar la identificación de pigmentos en obras de arte.
2000	Diseño y construcción de un equipo LIBS automatizado para exploración espacial.
2004	Utilización de filamentación en aire (por auto enfoque de un pulso de luz láser de femtosegundos) para realizar experimentos LIBS a distancia.
2006	Aplicación de femto LIBS en la detección de bacterias.
2009	Se utiliza fs-LIBS para detección de explosivos.

### **1.1.2. Principio**

Es una técnica de espectroscopia de emisión atómica, en la cual un láser de alta potencia se usa como fuente de excitación, causando la ablación de pequeñas cantidades de material y la formación de un plasma. Simplemente un haz de láser pulsado se enfoca sobre la superficie de la sustancia a analizar, la energía de radiación se absorbe en el material y este comienza a evaporarse, dentro de este vapor de material y la atmósfera de gas circundante se genera un plasma, luego conduce a la excitación de los materiales y emisión espontánea de radiación. El

plasma se descompone y emite radiación del elemento específico. Esta emisión se resuelve espectralmente y se detecta mediante un espectrómetro. (Lopez E, 2006)

Lo que hace a esta tecnología ser realmente atractiva, es que es una técnica indicada para ser empleada en condiciones de campo, o para la detección de la composición elemental a largas distancias. (Ponce et al, 2010, Lopez E, 2006)

## **1.2. INSTRUMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS**

La instrumentación empleada en un experimento LIBS está compuesto por una fuente de excitación; un sistema de recolección de la luz, un sistema de análisis de la radiación emitida y un sistema de detección de la luz.

### **1.2.1. Fuente de Excitación**

Las fuentes de excitación comúnmente usadas en LIBS y en aplicaciones de ablación láser, son los láseres de pulsos cortos, siendo los más empleados los de medio activo de estado sólido y modo de bombeo óptico Nd: YAG, que generan pulsos de alta energía cuya duración es del orden de los nanosegundos.

Este tipo de láser es un sistema de cuatro niveles cuyas características principales son su mayor potencia, conversión eficiente de frecuencias, generación de pulsos cortos y su capacidad de transmitir la radiación mediante fibra óptica. (Noll R, 2012; Aboites V, 1991) En la **figura 1** se detalla el diagrama energético del sistema Nd:YAG .



### **1.2.3. Laser Nd:YAG**

El láser de Nd:YAG Pertenece a la familia de los láseres de estado sólido y es uno de los más usados. Consiste en un ión de neodimio alojado en un cristal de granate de aluminio e itrio ( $Y_3Al_5O_{12}$ ). Este es un material duro y quebradizo que presenta propiedades ópticas, mecánicas y térmicas apropiadas para conseguir un haz láser de alta calidad a temperatura ambiente. (Molano J, 2012)

### **1.2.4 Sistemas colectores de la radiación emitida por el plasma**

La recolección de la luz que se genera en el plasma, como consecuencia de la interacción del láser, usualmente se realiza empleando alguno de los siguientes sistemas: 1) un sistema de lentes que enfocan la radiación directamente en la rendija de entrada del monocromador, 2) utilizando una fibra óptica que recoge directamente la luz del plasma y la conduce al monocromador. Por lo tanto, si se desea realizar experimentos donde se deban determinar constantes espectroscópicas de los parámetros del plasma y se requiere de la mayor resolución posible que presente el instrumento de detección, el sistema de recolección más adecuado son los sistemas compuestos por lentes. Por otro lado, si se está realizando un experimento con el objetivo de determinar la composición cualitativa o cuantitativa de un determinado material, sería más adecuado utilizar una fibra óptica. En este caso la resolución no es un factor determinante, debido a que el objetivo es poder identificar líneas de emisión espectral. (Pinto M, 2013)

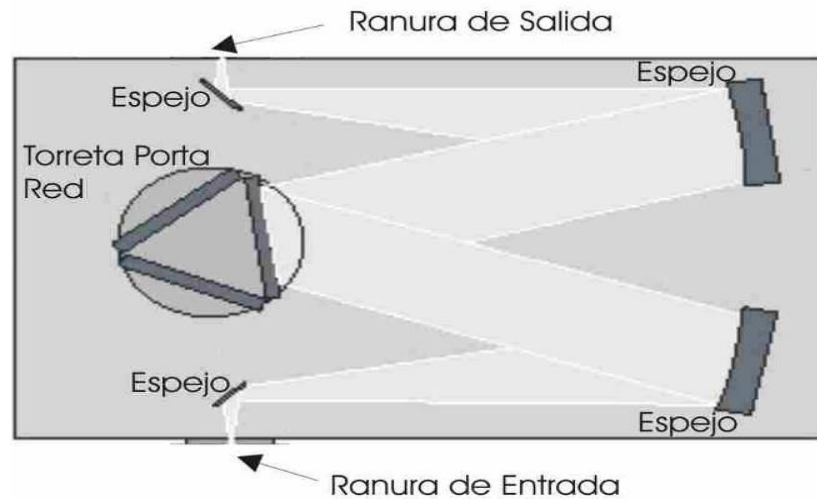
### **1.2.5. Análisis de la radiación emitida por el plasma**

Los sistemas de análisis de la luz pueden estar basados en filtros interferenciales o monocromadores. Los sistemas que emplean filtros, transmiten la luz en un

rango acotado de longitudes de onda, que normalmente es de aproximadamente 10 nm. en el caso de los monocromadores estos pueden ser de diverso tipo.

#### **1.2.5.1 Espectrómetro Czerny-Turner**

En los monocromadores que emplean esta configuración óptica la luz que ingresa por la ranura de entrada es colimada por un espejo y luego incide sobre una red de difracción. Esta separa la luz incidente en las diferentes longitudes de onda que la componen. La luz difractada incide sobre otro espejo que enfoca en la ranura de salida del monocromador. Los espectrómetros modernos tienen la posibilidad de ser equipados con varias redes de difracción de diferentes características. De esta manera se dota el equipo de una cierta versatilidad, ya que una sola red puede tener un gran número de líneas por mm y presentar una buena resolución espectral, pero con ella se tiene solo un rango limitado del espectro. Por el contrario, una red con pocas líneas por mm presentará una resolución menor pero un rango más amplio que el caso anterior. En la realización de experimentos LIBS, la aplicación específica que se requiera decidirá qué tipo de resolución de difracción resulta la más adecuada para el experimento en cuestión



**Figura 2. Esquema óptico de un espectrometro Czerny-Turner (Alvira F, 2011)**

### 1.2.6. Sistemas de detección de luz

Se han utilizado diversos sistemas para la detección de la luz dispersada, entre ellos fotomultiplicadores, diodos, etc. Sin embargo hoy en día prácticamente casi todos los sistemas LIBS, tanto los desarrollados en laboratorio como los comerciales utilizan dispositivos CCD (Charge Coupled Device).

#### 1.2.6.1. Charge Coupled Device (CCD)

Un CCD es una disposición matricial o linear de píxeles que se puede adosar por ejemplo a la salida de un monocromador. En esta aplicación la función primaria de un detector tipo CCD es la de convertir los fotones de una determinada longitud de onda en una señal eléctrica que pueda ser manipulada por un sistema electrónico digital. Los píxeles están compuestos de un material que emite electrones cada vez que sobre él inciden fotones. Los electrones emitidos son proporcionales a la cantidad de fotones incidentes y quedan atrapados en un pozo de potencial eléctrico. Mediante la manipulación adecuada de este pozo de potencial se logra que transmitan la carga hacia un sistema amplificador (en la mayoría de los casos

este amplificador se encuentra montado sobre el mismo chip). La señal generada es enviada generalmente, a una computadora, permitiendo de esta manera visualizar los espectros. (Alvira F, 2011)

### **1.3. EQUIPO Y MONTAJE**

#### **1.3.1. Láser Nd: YAG**

Se utiliza como fuente de excitación un láser pulsado Nd:YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi).

#### **1.3.2. Lente de cuarzo**

El haz incide sobre la muestra gracias al lente que es montado en un banco óptico que permite regular la distancia vertical y horizontal.

#### **1.3.3. Cámara de ablación**

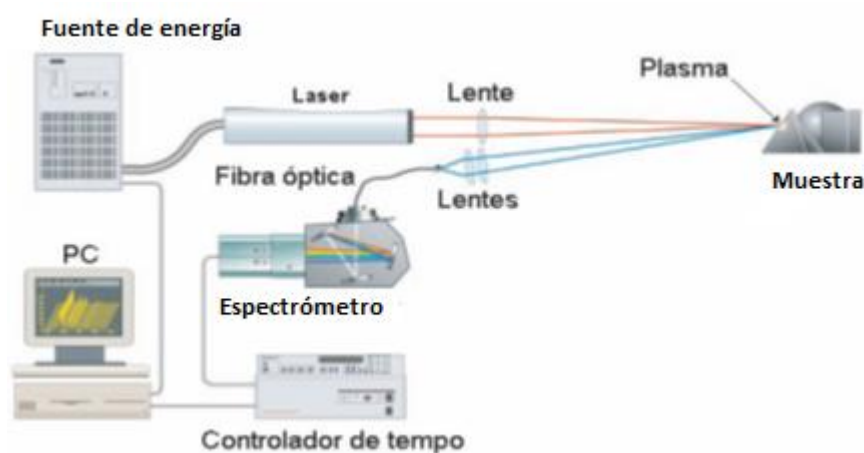
La cámara de ablación es un contenedor de aluminio que posee tres ventanas de cuarzo que permiten el paso de la radiación y por tanto la observación radial del plasma. La radiación emitida por el plasma es recogida por medio de otro lente colocado en una ventana de las celdas que es enfocada sobre una fibra óptica de cuarzo.

#### **1.3.4. Espectrómetro**

El espectrómetro recibe la radiación y a través de él se obtiene la información espectral.

La **figura 3** muestra un esquema típico de un montaje LIBS constituido por un láser, un conjunto óptico, una fuente de energía y un dispositivo para el almacenamiento y registro de datos. (Débora M)

**Figura 3. Esquema general de un montaje LIBS** (Herrera S, 2012)



#### 1.4. ANÁLISIS CUANTITATIVO EN LIBS

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 ( $N$ ),

$$I=f(N)$$

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 mas preciso.

### 1.4.1. Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)

El 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. Este 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, 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  $\sigma_B$  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. (Villabona J, 2006)

El LOQ es la concentración más baja que se puede determinar por un método analítico de forma reproducible, con criterios de exactitud y precisión conocidos.

Se define como la cantidad de analito que proporciona una señal igual a la del blanco más diez veces la desviación estandar del blanco:

$$X_L = 10 \sigma_B$$

## **1.5. AGUA DE FORMACIÓN**

En la industria petrolera se conoce como agua de formación, al agua presente en los yacimientos petroleros, ya sea emulsionada o no con el crudo. Así mismo como el agua atrapada en las formaciones subterráneas, y transportada a la superficie junto con el petróleo y el gas que está siendo extraído. Las características del agua de formación, dependen de la naturaleza química de las formaciones geológicas por las que ha atravesado. Contienen principalmente sales minerales, combinaciones orgánicas, gases disueltos, entre otros.

De acuerdo con su procedencia se han diferenciado varios tipos de aguas de formación siendo las más representativas: (Collins A.G, 1975; Ostroff A.G, 1979; Donaldson E.C, 1985)

### **1.5.1. Agua intersticial**

Agua confinada en los poros o espacios de los granos de la roca. Puede ser de tres tipos:

#### **1.5.1.1. Agua singenética**

También conocida como agua Connata (nacida con) o fósil. Es el agua formada simultáneamente a la sedimentación.

### **1.5.1.2. Epigenética**

Es el agua originada por subsecuente infiltración en las rocas.

### **1.5.1.3 Diagenética**

Agua que se ha alterado física, química, o bacteriológicamente antes, durante o después de la consolidación de los sedimentos.

Desde su acumulación, este fluido ha tenido poco o ningún contacto con la atmósfera y lo distingue su alta salinidad y densidad en relación con el agua natural común.

### **1.5.2. Agua meteórica**

Es el agua que ha estado involucrada en la circulación atmosférica. Este tipo de agua es cronológicamente diferente al yacimiento en el que se encuentra.

### **1.5.3. Agua magmática**

También conocida como agua juvenil, es el agua que nunca ha tenido contacto con la atmósfera y proviene del magma elemental en la profundidad de la corteza terrestre.

## 2. ANTECEDENTES

La Espectroscopia de Plasma inducido por láser (LIBS) permite determinar la composición elemental de muestras sólidas, líquidas y gaseosas. La gran mayoría de estudios donde se ha usado LIBS como técnica de análisis, se han aplicado esencialmente al análisis elemental de matrices sólidas y gaseosas ya que en líquidos la calidad de las señales espectrales es muy baja debido a la mala formación del plasma. Por tal motivo, la comunidad científica ha desarrollado propuestas ingeniosas para mejorar el desempeño analítico de LIBS en matrices líquidas.

Taylor-Perry y colaboradores, emplearon la técnica LIBS usando diferentes superficies absorbentes como matriz del analito para llevar a cabo el análisis de soluciones acuosas. Seleccionaron una amplia gama de materiales entre ellos papel de aluminio, de acero, de teflón, de polietileno, de filtro y de grafito, En los cuales fueron impregnadas las soluciones y posteriormente secados para ser irradiados con el láser. Observaron que todos los materiales empleados en este estudio presentaron degradación tras calentamiento y un comportamiento hidrofílico de la superficie. Encontrando que el papel de filtro y de grafito presentaron buen rendimiento sin embargo el papel de grafito liberó polvo de grafito, por tal razón en este estudio determinaron que el papel de filtro fué el material más útil, ya que absorbió completamente la muestra permitiendo la distribución uniforme del analito en la superficie de ablación, obteniendo para las curvas de calibración un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,9926 con un límite de detección (LOD) dentro de un rango de 0,5 a 4,4 ppm.

Zhu Dehua(2011) y colaboradores, demostraron la posibilidad de utilizar LIBS en el análisis de elementos traza metálicos (Ca y Mg) presentes en matrices líquidas, haciendo uso de un papel absorbente como soporte de la muestra. Ellos analizaron tres tipos de muestras de agua recogidas de diferentes ubicaciones en Nanjing, China, y los resultados obtenidos fueron comparados con Espectroscopia

de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado, los cuales mostraron una buena correlación. Obtuvieron valores de los límites de detección para los metales sensibles entre 1,09 - 3,02 ppm. Concluyendo que a través de este método mejoró la sensibilidad y la precisión de la técnica, y que LIBS se muestra como una técnica prometedora para la detección sensible y control de calidad en ambientes acuáticos.

### 3. METODOLOGÍA

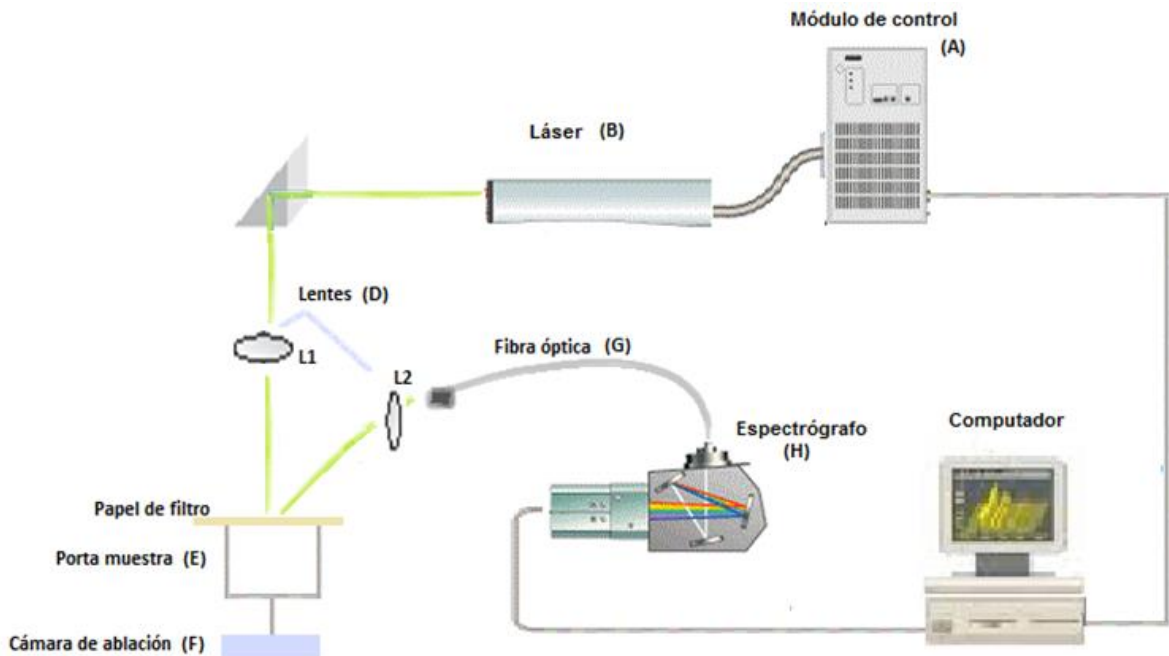
#### 3.1. OBTENCIÓN DE MUESTRAS

Las muestras empleadas en el desarrollo de esta tesis fueron recolectadas en diferentes campos petroleros ubicados en distintas zonas de Santander, incluyendo muestras provenientes del fondo de yacimiento y de superficie.

#### 3.2. MONTAJE LIBS

En la **figura 4**, se puede observar el esquema general del montaje LIBS utilizado para la determinación de Ba, Ca, Na y K, las especificaciones técnicas de los equipos utilizados para dicho montaje se detallan en la **Tabla 2**.

**FIGURA 4. Montaje experimental**



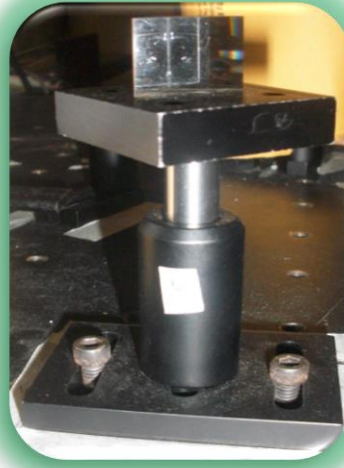
### 3.2.1. Descripción del montaje experimental

(B) Láser, como fuente de excitación se utilizó un láser pulsado Nd: YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi), perteneciente a la familia de los láseres de estado sólido. El elemento activo es Neodimio triplemente ionizado en una matriz cristalina sintética de  $Y_3Al_5O_{12}$  o granate, el cual es conocido con el acrónimo de Nd:YAG (*Yttrium Aluminum Garnet*). Este es un material duro y quebradizo que presenta propiedades ópticas, mecánicas y térmicas apropiadas para conseguir un haz de alta calidad a temperatura ambiente. (Plata D, 2010) Trabaja en las longitudes de onda de 1064 nm, 532 nm, 354 nm y 266 nm. Posee un Módulo de control (A) en él cual se encuentran los sistemas de refrigeración y electrónico. Este último controla el encendido y apagado en caso de emergencia.



Figura 5. . (B) Láser pulsado Nd: YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi)

(C) Prisma, dirige el haz láser hacia una lente.



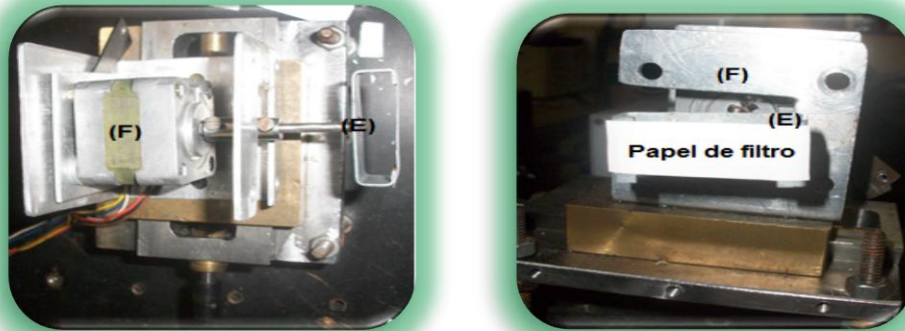
**Figura 6. (C) Prisma**

(D) Lentes de cuarzo, (L1) se usa para focalizar el láser sobre la muestra. (L2) colima y focaliza la radiación del plasma sobre una fibra óptica de cuarzo (G), ésta a su vez conduce dicha radiación a la hendidura de entrada de un espectrógrafo.



**Figura 7. (D) lentes de cuarzo**

(F) Celda de ablación, es un contenedor fabricado en aluminio, que cuenta con un tornillo al cual se ajusta el porta muestra (E), permitiendo ubicar la muestra de frente al haz láser. Posee un sistema que hace posible la rotación de la muestra y junto a él un sistema de translación horizontal, que permiten irradiar toda la superficie de la muestra, y aumentar al máximo la reproducibilidad de los experimentos.



**Figura 8. Fotografía de la cámara de ablación (F) acoplada al portamuestras (E), desde dos perspectivas, izquierda (arriba), derecha (frente).**

(H) Espectrógrafo, es el sistema a través del cual se obtiene la información espectral.



**Figura 9. Espectrógrafo Shamrock 500i acoplado a un detector ICCD**

**Tabla 2. Parámetros instrumentales del montaje LIBS**

<b>Instrumentación del montaje LIBS</b>	
<b>Componentes del láser y arreglo óptico</b>	
Láser	Quanta-Ray INDI-Series Pulsed Nd:YAG, HG version
Pulso del láser	76-81 [mJ]; 8 [ns]
Longitud de onda	Segundo armónico: 532 [nm]
Óptica	Lentes plan-convex: distancia focal de 20 [cm], diámetro 5 [cm] (Edmund Optics)
	Prisma equilateral de 60° (Edmund Optics)
	Fibra óptica de 400 [μm] de diámetro del núcleo (Ocean Optics)
Potenciómetro láser	Nova Handheld Laser Power Meter & Energy Meter (Ophir Optronics)
<b>Componentes espectroscópicos</b>	
Anchura de la rendija	10 [μm]
Espectrómetro	Tipo Czerny-Turner (Andor Technology, Shamrock SR-500i)
Rejilla de difracción	1200 [líneas/mm]
Detector	Cámara tipo intensified charge-coupled device (ICCD; Andor Technology, iStar DH-720)
Rango de longitud de onda de trabajo	190-1000 [nm]
Temperatura del detector	-10°C
<b>Adquisición de datos</b>	
Software	Andor SOLIS (T) Software Packages (Andor Technology)
Tipo de datos	Cuentas (counts)
Modo de adquisición	Acumulado
Número de espectros acumulados	5
Modo de disparo	Externo o activación manual mediante Q-Switch single shot

### 3.3. SELECCIÓN DE LOS PARÁMETROS ADECUADOS PARA LA OBTENCIÓN DE ESPECTROS

Los parámetros de operación del ICCD son el tiempo de retraso o retardo ( $td$ ) y el tiempo de apertura o integración ( $tb$ ).  $td$  es el tiempo del inicio de la formación del plasma y  $tb$  es el tiempo de inicio de la observación de la luz emitida, y el periodo sobre el cual se recoge la radiación, ambos son del orden de microsegundos.

Llevando a cabo pruebas preliminares ver (**Anexo A**) se determinó que cada elemento considerado posee diferentes parámetros de operación con los cuales se consigue una buena relación señal/ruido en la adquisición de espectros. Los parámetros  $td$  y  $tb$  definidos se incluyen en las condiciones experimentales de análisis descritas a continuación.

### 3.4. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PATRÓN

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

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

### 3.4.1. Soluciones patrón para la calibración

Haciendo uso de los reportes de la literatura, se estableció el intervalo de concentración de las soluciones de referencia para la calibración.

Las **Tablas 3, 4, 5 y 6** muestran las diferentes concentraciones para la construcción del modelo de calibración para cada uno de los elementos analizados.

#### 3.4.1.1. Bario ( $Ba^{++}$ )

**Tabla 3. Concentraciones para calibración  $Ba^{++}$**

Calibración de $Ba^{++}$	
Punto	Concentración [mg/L]
1	19,5
2	35,1
3	60,1
4	80,2
5	200,2
6	349,3
7	500,7
8	1000,3

#### 3.4.1.2. Calcio ( $Ca^{++}$ )

**Tabla 4. Concentraciones para calibración  $Ca^{++}$**

Calibración de $Ca^{++}$	
Punto	Concentración [mg/L]
1	8,2
2	15,3
3	50,1
4	90,0
5	149,2
6	200,2

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

Tabla 5. Concentraciones para calibración K<sup>+</sup>

Calibración de K <sup>+</sup>	
Punto	Concentración [mg/L]
1	5,0
2	9,8
3	52,0
4	91,2
5	150,8
6	217,5
7	302,7
8	499,1
9	1000,0

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

Tabla 6. Concentraciones para calibración Na<sup>+</sup>

Calibración de Na <sup>+</sup>	
Punto	Concentración [mg/L]
1	101,3
2	150,6
3	299,7
4	498,8
5	798,1
6	997,0
7	1506,0

### 3.5. CALIBRACIÓN

#### 3.5.1. Impregnación de las muestras y toma de espectros

Se utilizaron 0.5 ml (500  $\mu$ L) de cada una de las soluciones patrón, haciendo uso de una micropipeta (transferpette Brand de 100 - 1000 $\mu$ L), para impregnar los papeles de filtro. Se usó papel de filtro franja azul para evitar pérdidas de muestra (debido a que el tamaño de su poro es más pequeño), este proceso se puede observar en la **figura 10**, después de su impregnación se secaron los papeles de filtro a temperatura ambiente, durante un tiempo aproximado de siete días con el fin de garantizar que estuviesen bien secos para su uso a la hora de la toma de espectros, en la **figura 11** se puede observar este procedimiento.



**Figura 10. Impregnación de las muestras en los papeles de filtro**



**Figura 11. Proceso de secado de las muestras después de la impregnación**

En la **Tabla 7** se indican los parámetros de operación ajustados para la calibración del sistema LIBS mediante el software *Andor SOLIS* (Andor Technologies) y que fueron conservados durante el desarrollo de la metodología y el análisis de las muestras de agua de formación. Las soluciones patrón para la calibración se analizaron por orden ascendente de concentración y las mediciones efectuadas para cada punto de calibración se repitieron tres veces.

**Tabla 7. Parámetros de operación utilizados en la calibración de la metodología**

Parámetros instrumentales de análisis				
Adquisición de datos	Ba <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Tiempo de retardo: td [μs]	5	2	3	2
Tiempo de integración: tb [μs]	10	12	15	15
selector de longitud de onda [nm]	455.4	394.5	589	767
Rejilla	2;1200 [l/mm]			
Modo de adquisición	Acumulado			
Número de datos acumulados	5			
Modo de disparo	Activado por Q-Switch single shot			

### **3.6 ANÁLISIS DE MUESTRAS DE AGUA DE FORMACIÓN**

Se analizaron once muestras de agua de formación usando el procedimiento experimental de calibración para cada elemento estudiado. Los análisis de las muestras se realizaron por triplicado para determinar la repetibilidad de la medición.

### **3.7. ANÁLISIS DE DATOS**

Las señales o datos adquiridos consistieron en el conjunto de espectros recolectados con el software *Andor SOLIS* (Andor Technology). La medición de las áreas de las señales de emisión de los espectros almacenados se efectuó con un software de procesamiento de datos. Posteriormente, los resultados de medición de áreas se analizaron estadísticamente para elaborar la regresión lineal simple por mínimos cuadrados de medidas repetidas y obtener la información referente a las bandas de confianza y predicción a partir de información experimental de la repetibilidad de la prueba.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. CALIBRACIÓN

Para la realización de la curva de calibración se utilizó el modelo de regresión lineal simple por mínimos cuadrados (SLR) de medidas repetidas, obteniendo buenos parámetros de ajuste como se aprecia a continuación.

La SLR se llevó a cabo en el área de la señal de emisión para cada uno de los metales sensibles: Bario (Ba II: 455.4 nm), Calcio (Ca II: 393.4 y 396.8 nm), Sodio (Na I: 589 y 589.6 nm), Potasio (K I: 766.5 y 769.9 nm) y la concentración del material de referencia descrito en la metodología. Las medidas se realizaron tres veces ( $n = 3$ ), para establecer las barras de error en cada punto de la curva de calibración.

La calidad del ajuste del modelo de regresión lineal simple por mínimos cuadrados se comprobó con pruebas estadísticas de significatividad de linealidad (*Run test*) y contraste de correlación-pendiente de la SLR. Ver **(Anexo B)**.

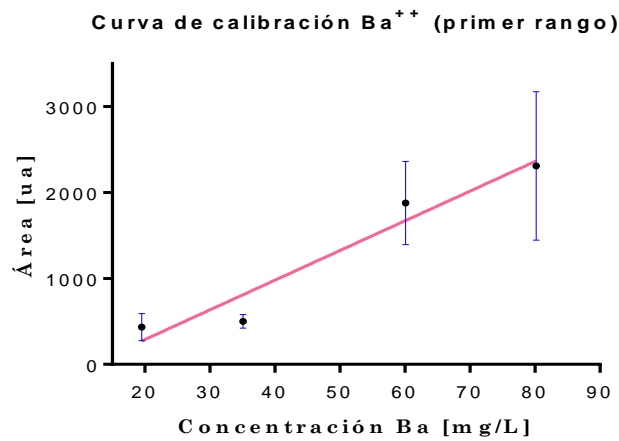
#### 4.1.1. Bario (Ba<sup>++</sup>)

En el intervalo de concentración de las soluciones patrón se encontraron dos curvas de calibración de diferente sensibilidad. Las **figuras 12 y 13** muestran la calibración para cada rango de cuantificación.

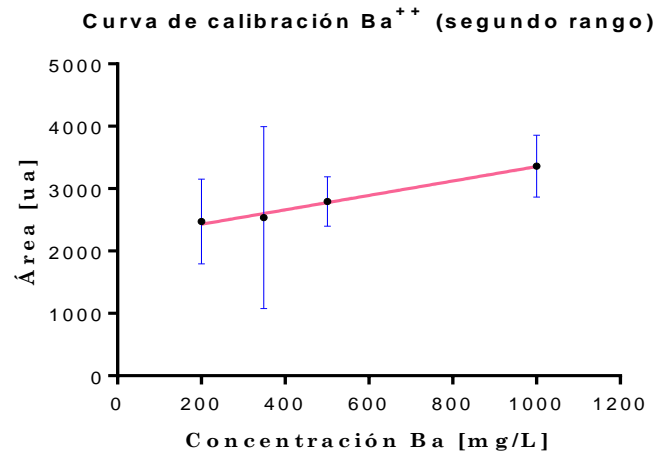
En la **tabla 8** se muestran los parámetros analíticos de la calibración: coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y pendiente (sensibilidad de calibración) de la SLR, LOD, LOQ, *etc.*

La **figura 14** representa la serie de espectros de medidas individuales de las soluciones patrón de  $Ba^{++}$  utilizadas en la calibración.

**Figura 12. Curva de calibración para la determinación de  $Ba^{+2}$ . Primer rango**

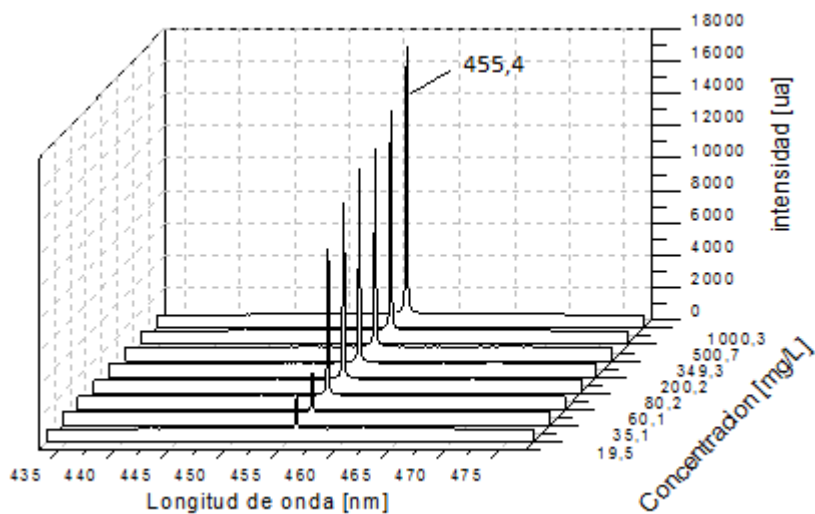


**Figura 13. Curva de calibración para la determinación de  $Ba^{+2}$ . Segundo rango**



**Tabla 8. Parámetros analíticos de la calibración de Ba<sup>+2</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)**

Calibración de Bario (Ba <sup>+2</sup> )		
Parámetros	Primer rango	Segundo rango
R <sup>2</sup>	0,9393	0,9871
Pendiente [ua/mg.L <sup>-1</sup> ]	7,822	1,156
Intercepto en Y [ua]	402,6	2197
LOD [mg/L]	0,051	
LOQ [mg/L]	0,172	
Señal de emisión [nm]	Ba II: 455,4	
Intervalo de trabajo [mg/L]	19,5 – 80,2	200,2 – 1000,3
Número de puntos de SLR	4	4
Repeticiones por punto (n)	3	



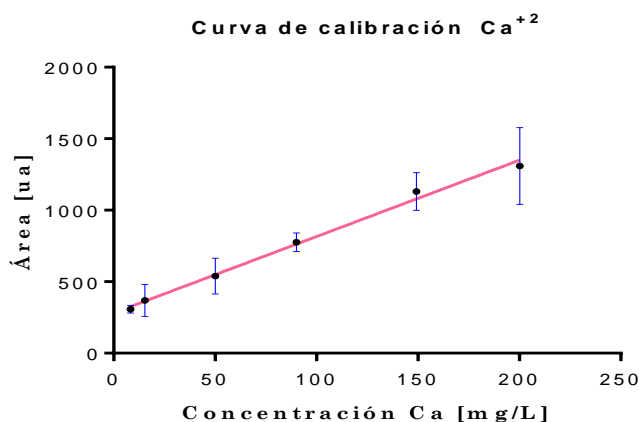
**Figura 14. Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de Ba<sup>++</sup>**

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

En la **figura 15** se presentan los resultados gráficos del modelo de regresión lineal simple por mínimos cuadrados y la **tabla 9** describe los parámetros analíticos de la

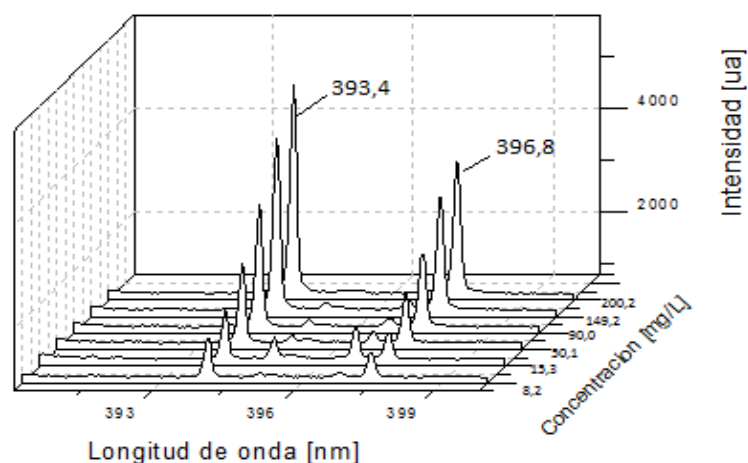
calibración, igualmente la **figura 16** representa la serie de espectros de medidas individuales de las soluciones patrón de  $\text{Ca}^{++}$  utilizadas en la calibración.

**Figura 15. Curva de calibración para la determinación de  $\text{Ca}^{++}$**



**Tabla 9. Parámetros analíticos de la calibración de  $\text{Ca}^{++}$  e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)**

Calibración de Calcio ( $\text{Ca}^{++}$ )	
Parámetros	
$R^2$	0,9940
Pendiente [ $\text{ua}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	5,339
Intercepto en Y [ua]	281,7
LOD [mg/L]	0,13
LOQ [mg/L]	0,44
Señal de emisión [nm]	Ca II: 393,4 y 396,8
Intervalo de trabajo [mg/L]	8,23 – 200,2
Número de puntos de SLR	6
Repeticiones por punto (n)	3

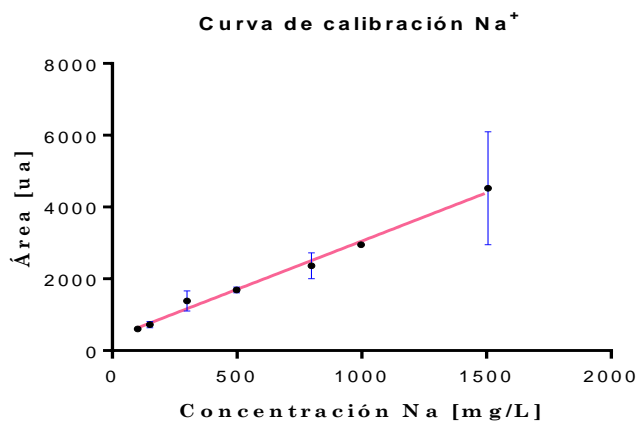


**Figura 16. Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de Ca<sup>++</sup>**

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

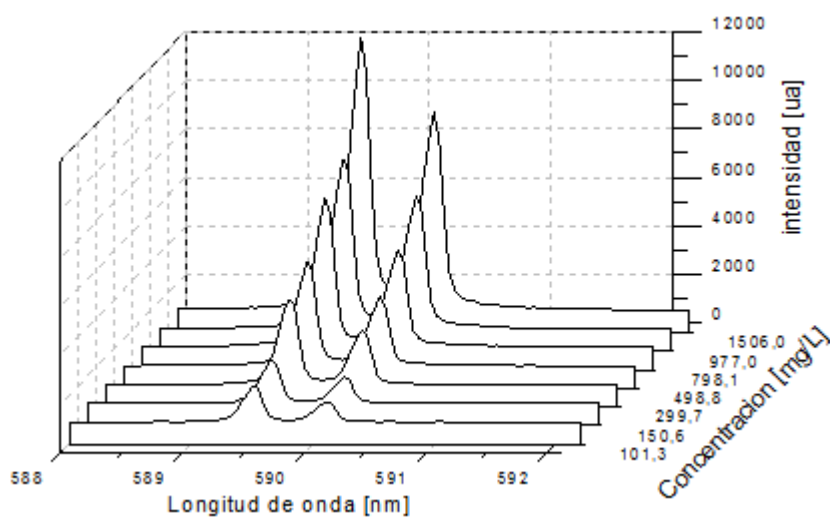
En la **figura 17** se presentan los resultados gráficos del modelo de regresión lineal simple por mínimos cuadrados y la **tabla 10** describe los parámetros analíticos de la calibración, igualmente la **figura 18** representa la serie de espectros de medidas individuales de las soluciones patrón de Na<sup>+</sup> utilizadas en la calibración.

**Figura 17. Curva de calibración para la determinación de Na<sup>+</sup>**



**Tabla 10. Parámetros analíticos de la calibración de Na<sup>+</sup> e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)**

Calibración de Sodio (Na <sup>+</sup> )	
Parámetros	
R <sup>2</sup>	0,9922
Pendiente [ua/mg.L <sup>-1</sup> ]	2,690
Intercepto en Y [ua]	361,2
LOD [mg/L]	0,63
LOQ [mg/L]	2,10
Señal de emisión [nm]	Na I: 589 y 589,6
Intervalo de trabajo [mg/L]	101,3 - 1506,0
Número de puntos de SLR	7
Repeticiones por punto (n)	3



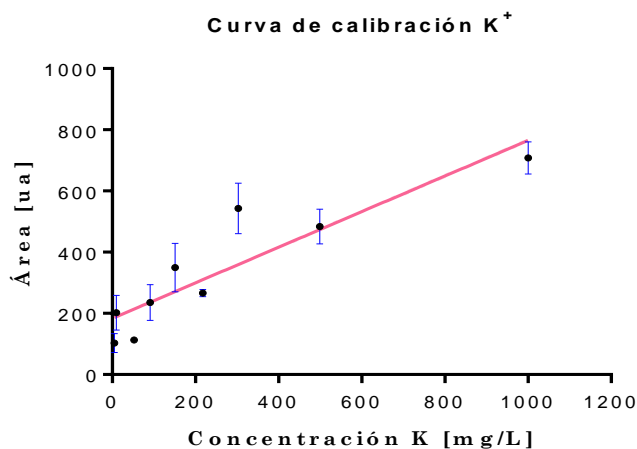
**Figura 18. Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de Na<sup>+</sup>**

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

La **figura 19** expone la curva de calibración y La **tabla 11** lista los parámetros analíticos de la calibración y datos de la SLR, igualmente la **figura 20** representa

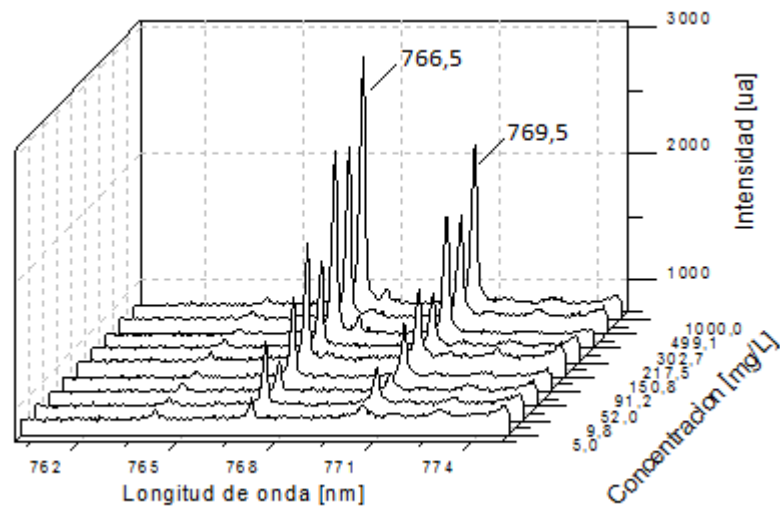
la serie de espectros de medidas individuales de las soluciones patrón de  $K^+$  utilizadas en la calibración.

**Figura 19. Curva de calibración para la determinación de  $K^+$**



**Tabla 11. Parámetros analíticos de la calibración de  $K^+$  e información de la SLR (nivel de confianza: 95%)**

Calibración de Potasio ( $K^+$ )	
Parámetros	
$R^2$	0,8167
Pendiente [ $ua/mg.L^{-1}$ ]	0,5819
Intercepto en Y [ $ua$ ]	183,2
LOD [ $mg/L$ ]	2,59
LOQ [ $mg/L$ ]	8,63
Señal de emisión [ $nm$ ]	K I: 766,5 y 769,9
Intervalo de trabajo [ $mg/L$ ]	5,01 – 1000,0
Número de puntos de SLR	9
Repeticiones por punto (n)	3



**Figura 20. Espectros de medidas individuales de las soluciones de referencia de las curvas de calibración de K<sup>+</sup>**

A pesar de los valores obtenidos para el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), para cada una de las curvas de calibración conseguidas a partir de los resultados del modelo de regresión lineal simple por mínimos cuadrados, se observa en general, que la metodología de cuantificación utilizada es viable ya que provee parámetros para los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) que se localizan dentro del rango de trabajo encontrado en la literatura para cada uno de los metales analizados, cuando se hace uso de LIBS como técnica de análisis. (Gibaek K et al,2012)

Igualmente, La metodología de cuantificación basada en LIBS da parámetros analíticos comparables con el de las técnicas más utilizadas para realizar análisis elemental (Absorción atómica (AA) y Espectroscopia de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-AES)), al poder minimizar el tiempo de análisis y omitir las etapas de preparación de la muestra. (Taylor A,2012; Eaton A.D, 2005)

La posibilidad de que la técnica LIBS sea utilizada para análisis químicos en diferentes ambientes, la hacen una potencial fuente de análisis en la cuantificación

de metales para muestras de aguas de formación, debido a factores tales como: tiempo de respuesta, rangos de cuantificación, número de muestras, costo, rentabilidad y tipo de operación (exploración, producción, recobro), etc. (Rassenfoss S, 2012)

## 4.2. MUESTRAS

A través de las curvas de calibración obtenidas para cada uno de los metales sensibles se determinó la composición elemental de las muestras de agua de formación. En la **tabla 12** se listan los valores obtenidos para la concentración de las muestras de agua de formación.

**Tabla 12. Cuantificación de los elementos metálicos en las muestras de agua de formación**

	Concentración en [mg/L]		
Muestra	(I)	(II)	(III)
Ba <sup>+2</sup>	52,28	ND	ND
Ca <sup>+2</sup>	9,71	ND	ND
Na <sup>+</sup>	ND	1150,42	900,33
K <sup>+</sup>	ND	918,12	ND

	Concentración en [mg/L]			
Muestra	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
Ba <sup>+2</sup>	ND	52,18	52,24	52,47
Ca <sup>+2</sup>	ND	ND	ND	ND
Na <sup>+</sup>	1154,77	ND	ND	ND
K <sup>+</sup>	13,24	ND	183,69	47,81

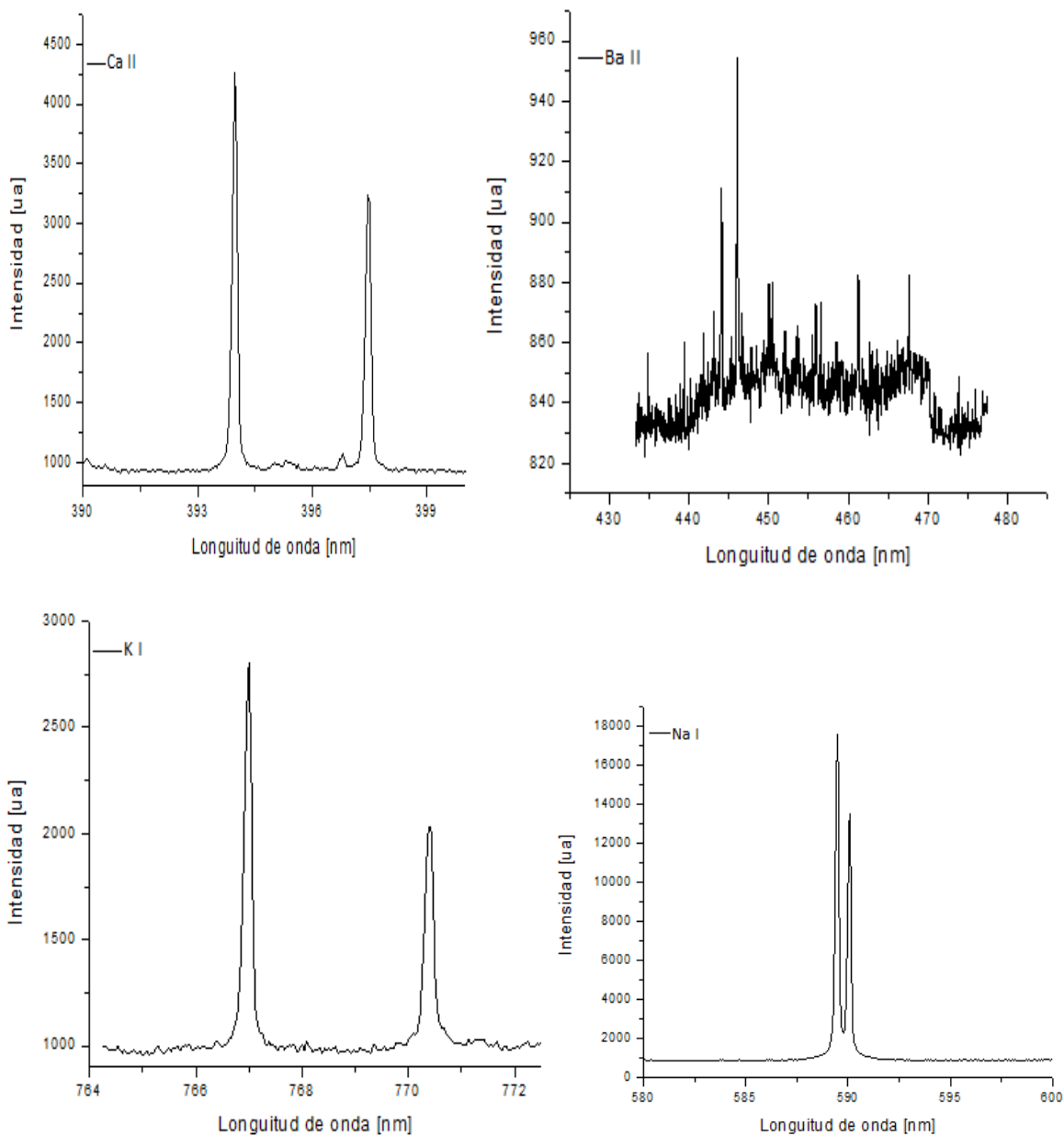
	Concentración en [mg/L]			
Muestra	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)
Ba <sup>+2</sup>	ND	ND	ND	52,16
Ca <sup>+2</sup>	ND	3,85	ND	ND
Na <sup>+</sup>	ND	2433,62	>1500	ND

<b>K<sup>+</sup></b>	169,07	>1000	>1000	ND
----------------------	--------	-------	-------	----

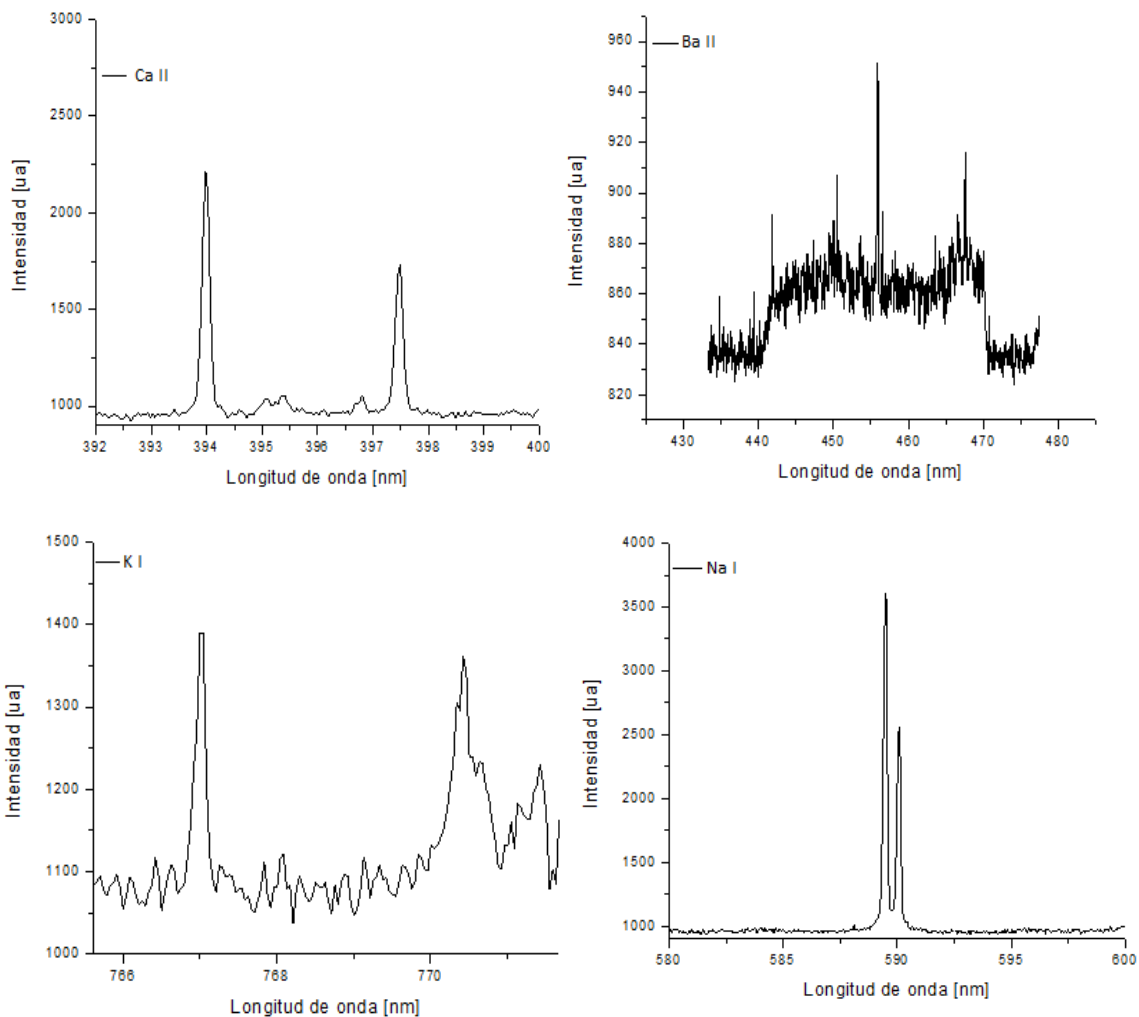
**ND:** No detectado

Las **Figuras 21** y **22** exponen los espectros de emisión para algunas de las muestras reportadas en la **Tabla 12**.

**Figura 21. Espectros de emisión de la muestra de agua de formación (II)**



**FIGURA 22. Espectros de emisión de la muestra de agua de formación (VI)**



## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró la utilización de una metodología alternativa para el análisis de muestra líquidas por medio de la técnica LIBS. Utilizando como soporte de muestra un material absorbente (papel de filtro) que evitó los problemas característicos para el análisis de muestras líquidas (splashing, ondas de choque), se logró conseguir un plasma con buenas características analíticas, obteniendo para los metales analizados  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Ba}^{++}$  señales repetibles, resueltas e intensas y a su vez valores del límite de detección entre 0,051 – 2,59 mg/L.

Se determinó el uso de LIBS como una técnica de análisis para soluciones acuosas, permitiendo la cuantificación de metales  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Ba}^{++}$  en un extenso rango de concentraciones para muestras de aguas de formación.

## **6. RECOMENDACIONES**

Se recomienda la búsqueda de una alternativa de impregnación de la muestra que permita la distribución más homogénea del analito sobre el material absorbente.

Hacer uso de otro tipo de material absorbente, con el fin de observar y comparar los cambios que genera esa matriz en la determinación de metales en soluciones acuosas.

Realizar un estudio comparativo con otras técnicas de análisis comúnmente utilizadas para la determinación de metales en soluciones acuosas.

## BIBLIOGRAFÍA

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

Alvira F. Espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial. Trabajo de grado para optar al título de doctor en ciencias químicas. Universidad Nacional de La Plata. Buenos aires. Año 2011. Pág. 15-20.

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

Collins, A.G. 1975. —Geochemistry of Oilfield Watersll, Elsevier Scientific Publishing Company. New York.

Cremers, D.A.; Radziemski, L.J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. 2 ed. Tucson AZ, USA. Willey, 2013, cap. 1.

DÉBORA, M. B., Ladislau. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) fundamentos, aplicações e perspectivas. Centro de Lasers e Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CLA-IPEN).

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

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

Gibaek K., Jinhyun K., Jeunghwan C., Kihong P., Detection of Nutrient Elements and Contamination by Pesticides in spinach and Rice Samples Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Agricultural and food chemistry*. Año 2012. 60, 718-724.

Herrera S. análisis cualitativo y semi-cuantitativo de microfósiles provenientes del departamento de boyacá utilizando espectroscopia de  $\mu$ -plasma inducida por láser ( $\mu$ -LIBS). Trabajo de grado Química. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2012. Pág 21.

Jaimes E, caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS). Trabajo de grado Física. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2005. Pág. 1-15.

Jaimes S. Estudio elemental de polímeros mediante la técnica espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS). Trabajo de grado Química. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2011. Pág 26-28.

López E. implementación de un montaje experimental para la técnica LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) basado en el espectrómetro HR4000 de OceanOptics. Trabajo de grado Física. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2006. Pág. 1-12.

Molano J. Implementación de un método que permita analizar elementos presentes en suelos del departamento de santander mediante la técnica espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS). Trabajo de grado Química. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2012. Pág 17.

Noll, R. Laser-induced breakdown spectroscopy. Berlin, Alemania. Springer, 2012, Pág. 7.

Ortiz H. Analisis de elementos en carbones colombianos por LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy) y LA-ICP-AES (Laser ablation-inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy). Trabajo de grado Quimica. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2005. Pág 23-26.

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

Pérez A. Análisis elemental semi-cuantitativo de la composición química de cerámicas arqueológicas usando la técnica LIBS. Trabajo de grado física. Escuela politécnica Nacional. Quito. Año 2009. Pág. 9-23.

Pinto M. Caracterización superficial del acero inoxidable hp-40 utilizando espectroscopia de  $\mu$ -plasma inducido por láser ( $\mu$ -LIBS). Trabajo de grado Quimica. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2013. Pág 23-26.

Plata, D.C. Determinación de la relación estequiometrica C:H:O en asfaltenos colombianos mediante la técnica de espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS. Trabajo de grado Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2010. Págs. 46-49.

Ponce L., Moreira L., Flores T., Arronte M., Posada E., Rodriguez E., Hernandez L. C. Laser induced breakdown spectroscopy; advances in resolution and portability. Revista Cubana de Física. Año 2010.27, 94-98.

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

Sánchez M. Análisis de fondos de vacío de crudos colombianos por espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS). Trabajo de grado Química. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2007. Pág. 1-8.

Sarkar A. laser induced breakdown spectroscopy studies for material characterization. Trabajo de grado para optar al título de doctor en ciencias químicas. Homi Bhabha National Institute. India. Año 2010. Pág. 1-45.

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

Taylor A. development and validation of laser-induced breakdown spectroscopy methods for the analysis of aqueous solutions. Trabajo de grado para optar al título de doctor en ciencias químicas. University of South Carolina. Año 2012. Pág. 47-54.

Tunarosa F. Análisis de elementos alcalinos y alcalinotérreos en agua de formación mediante espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS). Trabajo de grado Química. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2013. Pág 46-48, 56-58.

Villabona J. Estudio elemental en líquidos por espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS). Trabajo de grado Química. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. Año 2006. Pág. 12, 32.

Zhu D, Wu Li, Wang Bin, Chen J, Lu J y Ni X. Determination of Ca and Mg in aqueous solution by laser-induced breakdown spectroscopy using absorbent paper substrates. Año 2011. 1-3.

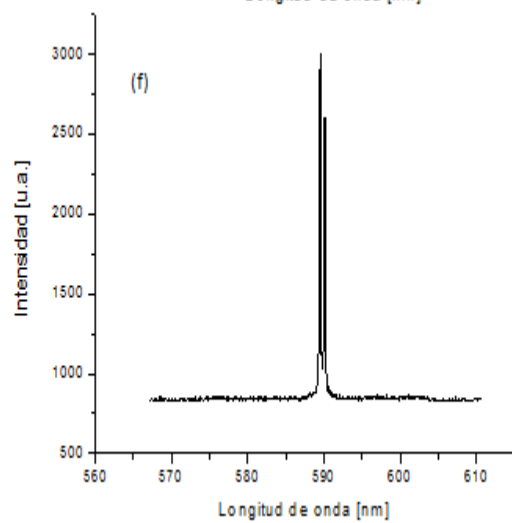
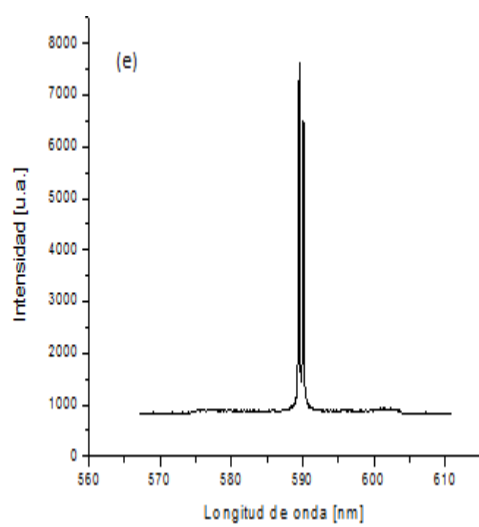
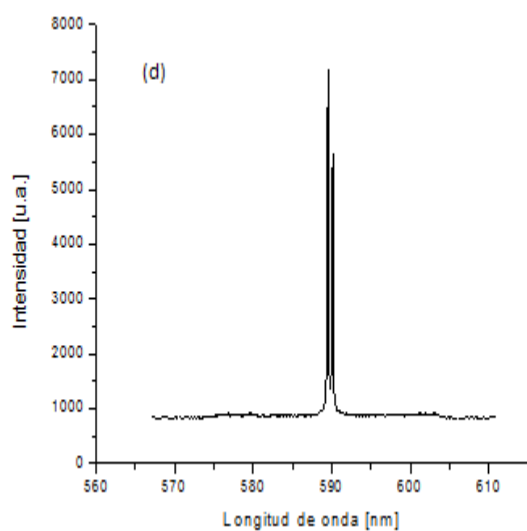
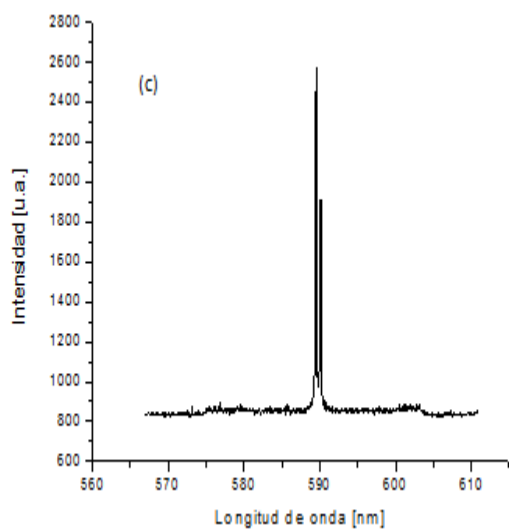
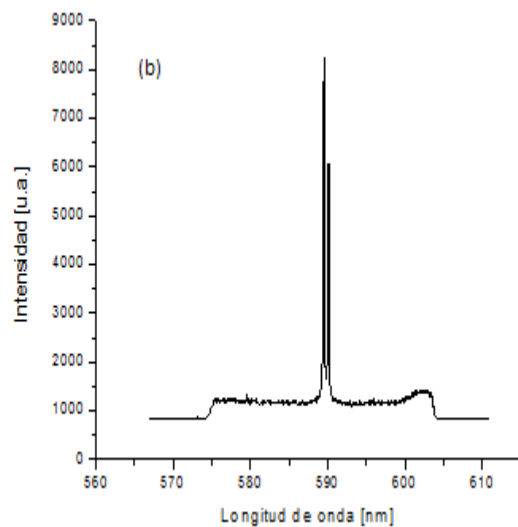
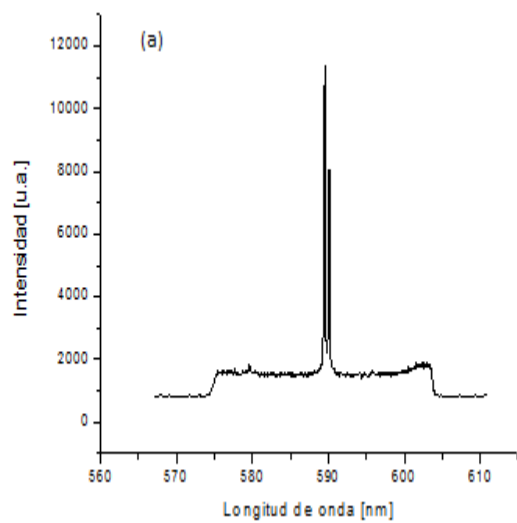
## ANEXOS

### **ANEXO A. Selección de los parámetros adecuados para la obtención de espectros**

Se variaron los parámetros  $t_d$  y  $t_b$  hasta encontrar los indicados para que los espectros tuvieran una buena relación señal/ruido.

La **figura 23**. Muestra algunos de los espectros LIBS obtenidos para diferentes valores de tiempo de retardo y tiempo de integración.

**Figura 23. Espectros LIBS obtenidos para diferentes valores de tiempo de retardo y tiempo de integración (a)  $t_d= 1 \mu s$ ,  $t_b= 10 \mu s$  (b)  $t_d= 2 \mu s$ ,  $t_b= 10 \mu s$  (c)  $t_d= 3 \mu s$ ,  $t_b= 1 \mu s$  (d)  $t_d= 3 \mu s$ ,  $t_b= 10 \mu s$  (e)  $t_d= 3 \mu s$ ,  $t_b= 15 \mu s$  (f)  $t_d= 15 \mu s$ ,  $t_b= 10 \mu s$**



## ANEXO B. Confirmación de la SLR para cada uno de los metales analizados

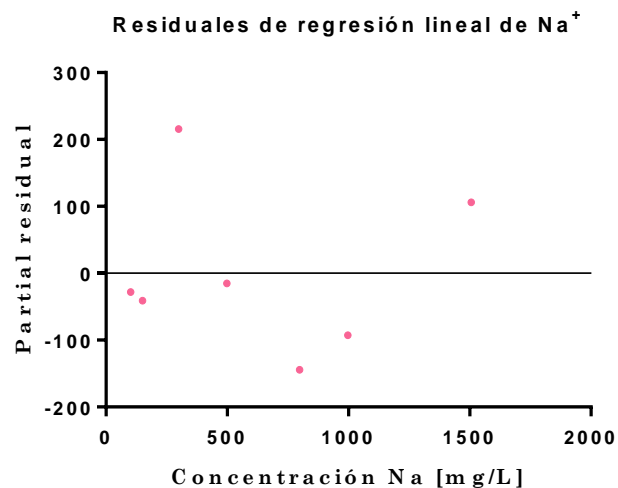
A continuación se incluyen los resultados de las pruebas estadísticas de confirmación de la SLR.

- **Sodio (Na<sup>+</sup>)**

**Tabla 13. Gráfica de residuales de SLR de Na<sup>+</sup>**

Is slope significantly non-zero?	
F	630,9
P value	< 0,0001
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	2
Points below line	5
Number of runs	4
P value (runs test)	0,07143
Deviation from linearity	Not Significant

**Figura 24. Gráfica de residuales de SLR de Na<sup>+</sup>**

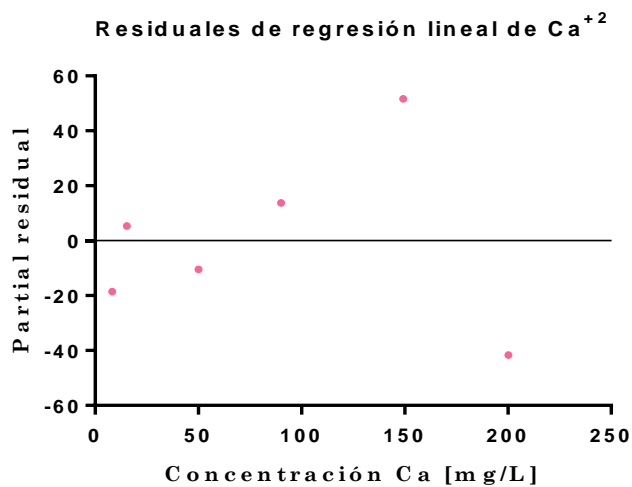


- Calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ )

Tabla 14. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de  $\text{Ca}^{+2}$

Is slope significantly non-zero?	
F	660,4
P value	< 0,0001
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	3
Points below line	3
Number of runs	5
P value (runs test)	0,9000
Deviation from linearity	Not Significant

Figura 25. Gráfica de residuales de SLR de  $\text{Ca}^{+2}$

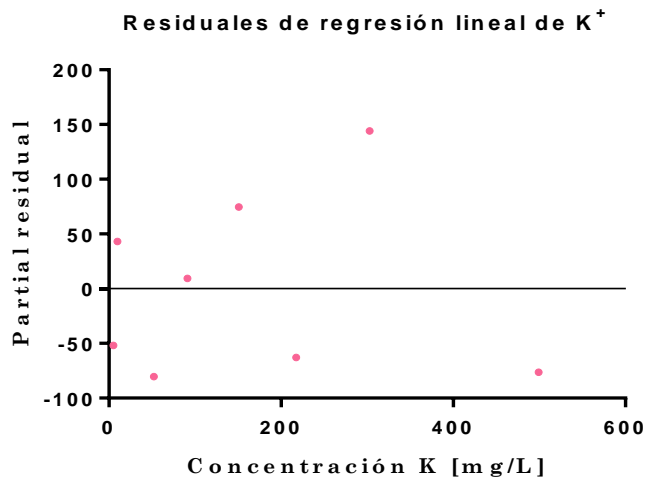


- Potasio ( $K^+$ )

Tabla 15. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de  $K^+$

Is slope significantly non-zero?	
F	17,18
P value	0,0060
Deviation from zero?	Significant
Runs test	
Points above line	4
Points below line	4
Number of runs	7
P value (runs test)	0,9714
Deviation from linearity	Not Significant

Figura 26. Gráfica de residuales de SLR de  $K^+$



- Bario ( $Ba^{+2}$ )

**Tabla 16. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de  $Ba^{+2}$ . (Primer rango)**

<b>Is slope significantly non-zero?</b>	
F	30,95
P value	0,0308
Deviation from zero?	Significant
<b>Runs test</b>	
Points above line	2
Points below line	2
Number of runs	4
P value (runs test)	1.0000
Deviation from linearity	Not Significant

**Tabla 17. Resultados de pruebas estadísticas de confirmación de SLR para la serie de mediciones de  $Ba^{+2}$ . (Segundo rango)**

<b>Is slope significantly non-zero?</b>	
F	152,7
P value	0,0065
Deviation from zero?	Significant
<b>Runs test</b>	
Points above line	3
Points below line	1
Number of runs	3
P value (runs test)	1,0000
Deviation from linearity	Not Significant

Figura 27. Gráfica de residuales de SLR de Ba+2 (Primer rango)

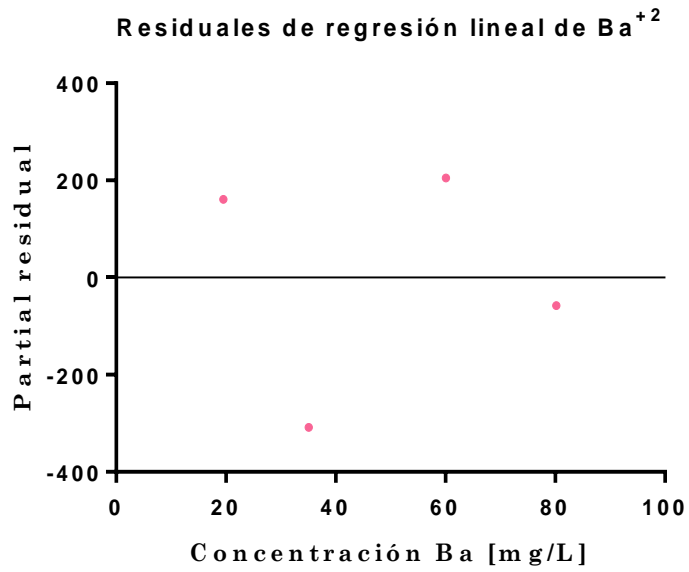


Figura 28. Gráfica de residuales de SLR de Ba+2 (Segundo rango)

