

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA  
TÉCNICA LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)  
BASADO EN EL ESPECTRÓMETRO HR4000  
DE OCEAN OPTICS**

**ELLA KARINA LÓPEZ SUÁREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
2006**

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA  
TÉCNICA LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)  
BASADO EN EL ESPECTRÓMETRO HR4000  
DE OCEAN OPTICS**

**Trabajo de Grado como requisito para optar el título de Físico:  
ELLA KARINA LÓPEZ SUÁREZ**

**Director:  
Msc. RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
2006**

*A mis padres:  
Benicia Suárez Niño  
Aldemar López Cáceres  
A mi hermana:  
Carolina López Suárez*

# AGRADECIMIENTOS

---

*A Dios por permitirme estar aquí, junto a toda mi familia.*

*Quiero agradecer de todo corazón a mis padres y hermana por su incondicional apoyo durante mi formación académica, por su paciencia en mis momentos de stress y por contribuir en mi crecimiento como persona.*

*A mi sobrino, por llenarme de felicidad cada día.*

*A la Escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander y a los profesores que me permitieron crecer intelectualmente mediante sus valiosas enseñanzas.*

*Al profesor Rafael Cabanzo Hernández, director de este proyecto, por su valiosa e incondicional colaboración para la realización de este trabajo de grado.*

*A los profesores Orlando Aya Ramírez, director del LEAM, al profesor Enrique Mejía, miembro del LEAM, por su contribución intelectual.*

*Al Ing. Alfredo Acevedo por su colaboración con el sistema de retardo.*

*A mis compañeros del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), por brindar un ambiente agradable para trabajar.*

*A mis amigos: Malika Cabellos, Ivón Vargas, John Wilman Rojas, William Amado, Diego Madero, Leonardo Pachón y Jorge Rueda, de los que siempre recibí apoyo y alegría durante mi estancia en la universidad.*

*A mi novio, quien siempre estuvo conmigo apoyándome en los momentos buenos y difíciles, gracias.*

*A Ricardo Díaz por su valiosa e inmensa colaboración en el desarrollo del algoritmo.*

*A Fredy Rodríguez por su colaboración en los aspectos de forma de este trabajo.*

---

**TÍTULO :** IMPLEMENTACIÓN DE UN MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA TÉCNICA LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY) BASADO EN EL ESPECTRÓMETRO HR4000 DE OCEAN OPTICS \*.

**AUTOR :** López Suárez, Ella Karina \*\*.

**PALABRAS CLAVES :** LIBS, espectroscopía, espectrómetro, análisis cualitativo.

**RESUMEN :** La técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy - Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser), es un tipo de espectroscopía de emisión atómica, la cual utiliza como fuente de excitación un pulso láser de alta potencia.

Para obtener la información espectral, el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), de la Universidad Industrial de Santander, ha venido empleando los espectrómetros Jarrell-Ash, tipo Ebert ( $f = 3.4\text{m}$ ) y DK480 tipo Czerny Turner ( $f = 0.5\text{m}$ ) de Spectral Products, a los cuales se les ha implementado como sistema de detección una cámara CCD, la cual registra, en una adquisición, una región espectral de tamaño limitado; 12.5 y 35nm, respectivamente. El espectrómetro HR4000 de Ocean Optics, es un equipo muy compacto, de baja resolución y alta sensibilidad; por lo cual se desean identificar ventajas y limitaciones del equipo cuando se utiliza en la aplicación de la técnica LIBS.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos cuando se realiza análisis cualitativo de muestras sólidas, tales como: Al, Cu, Pb, Zn, Caolín, Carbón y vidrio. Así mismo se presentan las limitaciones encontradas cuando se realiza análisis de muestras que son muy ricas en líneas espectrales, tales como: Fe, Ni, Acero y Pirita.

Con el fin de agilizar el análisis cualitativo de muestras, se elaboró un algoritmo interactivo que permite realizar análisis de espectros adquiridos con el espectrómetro HR4000. Este algoritmo asiste al operario en la identificación de las líneas espectrales, de tal forma que es el operario quien en última instancia toma la decisión sobre la asignación de una línea espectral a un elemento atómico particular.

Como el equipo posee conexiones para temporización de la adquisición del espectro, se implementó un sistema de retardo que permite controlar externamente el inicio del proceso de adquisición del espectro.

---

\*Proyecto de Grado

\*\*Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Rafael Cabanzo Hernández (Director),

---

**TITLE :** IMPLEMENTATION OF AN EXPERIMENTAL ASSEMBLY FOR THE TECHNIQUE LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY) BASED ON THE SPECTROMETER HR4000 OF OCEAN OPTICS \*

**AUTHORS :** López Suárez, Ella Karina \*\*.

**KEY WORDS :** LIBS, spectroscopy, spectrometer, qualitative analysis.

**DESCRIPTION :** The technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), it is a type of atomic emission spectroscopy, which uses as excitation source a high power laser pulse.

To obtain the spectral information, the Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), of the Universidad Industrial de Santander has come employing the spectrometers Jarrell-Ash, type Ebert ( $f = 3.4\text{m}$ ) and DK480 type Czerny Turner ( $f = 0.5\text{m}$ ) of Spectral Products, to which have been implemented as detection system a camera CCD, which registers, in one acquisition, a spectral region of limited size; 12.5 and 35nm, respectively. The HR4000 spectrometer of Ocean Optics is a very compact equipment, of low resolution and high sensibility; reason why we want to identify advantages and limitations of the equipment when it is used in the application of the LIBS technique .

In this work we present the obtained results of realized qualitative analysis of such solid samples as: Al, Cu, Pb, Zn, kaolin, coal and glass. However we found several limitations when we realize analysis of samples as: Fe, Ni and Steel and Pyre.

With the purpose of speeding up the qualitative analysis of samples, we elaborated an interactive algorithm that allows carrying out analysis of acquired spectra with the spectrometer HR4000. This algorithm assists the operative in the identification of the spectral lines, in such a way that is the operative who ultimately takes the decision on the assignment of a spectral line to a particular atomic element.

As the equipment possesses connections for temporize the acquisition of the spectrum, we implemented a retard system that allows controlling externally the beginning of the process of acquisition of the spectrum.

---

\*Senior thesis project.

\*\*Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Rafael Cabanzo Hernández (Director)

# ÍNDICE GENERAL

---

---

INTRODUCCIÓN	1
<b>1. CONCEPTOS GENERALES</b>	<b>6</b>
1.1. ESPECTROSCOPIA . . . . .	6
1.1.1. Espectroscopía de Emisión . . . . .	6
1.2. SISTEMA ESPECTROSCÓPICO . . . . .	7
1.3. ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO . . . . .	9
1.4. ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)	10
1.4.1. Generalidades . . . . .	10
1.4.2. Fenomenología . . . . .	11
<b>2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>13</b>
2.1. ESPECTRÓMETRO HR4000 DE OCEAN OPTICS . . . . .	14
2.1.1. CONTROL TEMPORAL DEL PROCESO DE ADQUISICIÓN DE DATOS . . . . .	18
2.2. MONTAJE EXPERIMENTAL . . . . .	20

---

2.3. IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS . . . . .	21
<b>3. RESULTADOS</b>	<b>22</b>
3.1. ANÁLISIS DE ESPECTROS . . . . .	22
3.1.1. Algoritmo Computacional . . . . .	29
3.2. ANÁLISIS TEMPORAL . . . . .	33
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>40</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>42</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>43</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>46</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

---

2.1.	<i>Diagrama esquemático de la metodología seguida en el proyecto . . . . .</i>	13
2.2.	<i>Fotografía del Espectrómetro HR4000 . . . . .</i>	14
2.3.	<i>Elementos componentes del espectrómetro HR4000 . . . . .</i>	14
2.4.	<i>Espectros LIBS de carbón mineral. (a) Espectrómetro HR4000. (b) Espectrómetro DK480. (c) Espectrómetro Jarrell-Ash. . . . .</i>	17
2.5.	<i>Esquema del montaje experimental para la técnica LIBS . . . . .</i>	20
2.6.	<i>Sistema de Retardo . . . . .</i>	21
3.1.	<i>Espectro LIBS del Zinc . . . . .</i>	22
3.2.	<i>Espectro LIBS del Caolín . . . . .</i>	23
3.3.	<i>Espectro LIBS de Carbón registrado por el DK480 (240-300 nm) . . . . .</i>	25
3.4.	<i>Espectro LIBS de Carbón registrado por el HR4000 (240-300nm) . . . . .</i>	25
3.5.	<i>Espectro LIBS de Carbón registrado por el DK480 (300-360 nm) . . . . .</i>	26
3.6.	<i>Espectro LIBS de Carbón registrado por el HR4000 (300-360 nm) . . . . .</i>	26
3.7.	<i>Espectro LIBS del Hierro . . . . .</i>	27
3.8.	<i>Espectro LIBS del Níquel . . . . .</i>	27

3.9. <i>Espectro LIBS del Acero</i> . . . . .	28
3.10. <i>Espectro LIBS de Pirita</i> . . . . .	28
3.11. <i>Diagrama de flujo</i> . . . . .	30
3.12. <i>Continuación Diagrama de flujo</i> . . . . .	31
3.13. <i>Análisis cualitativo del Caolín mediante el software</i> . . . . .	32
3.14. <i>Desfase temporal entre la señal de sincronización (color negro) y la señal de la fotorresistencia</i> . . . . .	33
3.15. <i>Retardo temporal de la señal de sincronización para el nivel mínimo (-). En negro señal proveniente del láser; en rojo señal de sincronización retrazada</i> .	34
3.16. <i>Retardo temporal de la señal de sincronización para el nivel Alto (+). En negro señal proveniente del láser; en rojo señal de sincronización retrazada</i> . . . .	34
3.17. <i>Espectro LIBS de la lámina de aluminio adquirido en el modo normal de operación del espectrómetro</i> . . . . .	35
3.18. <i>Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware y sin retardo en la señal de sincronización</i> . . . . .	36
3.19. <i>Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware con retardo en la señal de sincronización de 200ns</i> . . . . .	37
3.20. <i>Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware con retardo en la señal de sincronización de 5.4<math>\mu</math>s</i> . . . . .	37
3.21. <i>Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware con retardo en la señal de sincronización de 10<math>\mu</math>s</i> . . . . .	38
3.22. <i>Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware con retardo en la señal de sincronización de 24.4<math>\mu</math>s</i> . . . . .	38
3.23. <i>Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware con retardo en la señal de sincronización de 76.4<math>\mu</math>s</i> . . . . .	39

---

24.	<i>Espectro LIBS del Aluminio</i>	43
25.	<i>Espectro LIBS del Cobre</i>	44
26.	<i>Espectro LIBS del Plomo</i>	44
27.	<i>Espectro LIBS del Vidrio</i>	45
28.	<i>Espectro LIBS de Sn-Pb</i>	45

# ÍNDICE DE TABLAS

---

---

2.1. <i>Identificación de los componentes del espectrómetro HR4000 . . . . .</i>	15
2.2. <i>Tabla comparativa de los espectrómetros empleados en el LEAM. . . . .</i>	16
2.3. <i>Modos de operación del proceso de adquisición y transferencia de datos del espectrómetro HR4000 . . . . .</i>	19
3.1. <i>Valores de retardo mínimo y máximo para cada uno de los niveles del sistema</i>	35

# INTRODUCCIÓN

---

---

La Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) es una técnica de espectroscopía 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. Fue reportada por primera vez en 1962 por Brech [1] y ha tenido gran difusión por las múltiples ventajas que presenta. Las capacidades de LIBS para el análisis elemental se ha demostrado en numerosos campos: metalúrgico [2], restauración de arte [3], sector farmacéutico [4], joyería [5], suelos [6], meteoritos [7], Biología [8], entre otros.

En el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), de la Escuela de Física de la UIS, se ha desarrollado un sistema instrumental, que permite la implementación de la técnica LIBS con base en los espectrómetros Jarrell-Ash y DK480, de alta y media resolución, respectivamente, dotados con sistemas optoelectrónicos de detección para la adquisición de la señal espectroscópica en forma digital, la cual se puede almacenar y posteriormente se puede procesar mediante algoritmos computacionales. Recientemente el laboratorio adquirió el espectrómetro HR4000 de Ocean Optics; el cual, es de menor tamaño, tiene un rango espectral de 200-1100 nm y una menor resolución, comparado con los anteriores.

El presente trabajo tiene como objetivo, implementar un montaje experimental para la técnica LIBS, basado en el espectrómetro HR4000 de Ocean Optics y explorar las ventajas y limitaciones que tiene este equipo.

En el primer capítulo, se exponen los conceptos generales de espectroscopía; una breve descripción de un sistema espectroscópico; generalidades de la técnica LIBS, su fenomenología y sus ventajas.

En el segundo capítulo se presenta la metodología seguida en la realización de este proyecto, las características del espectrómetro HR4000 y un cuadro comparativo de los tres espectrómetros que posee en la actualidad el LEAM. En este mismo capítulo se

muestra un esquema del montaje experimental implementado.

En el tercer capítulo se presentan los resultados del análisis cualitativo de las muestras seleccionadas. Se describe el software elaborado y que permite asistir al operario en el análisis cualitativo de espectros adquiridos con el espectrómetro HR4000. Además se muestran los resultados obtenidos cuando se utiliza el sistema de retardo.

Finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones y recomendaciones del trabajo.

# CONCEPTOS GENERALES

---

## 1.1 ESPECTROSCOPIA

La espectroscopía estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia; comprende los diversos métodos para la obtención de espectros, su medida y aplicaciones, además de su interpretación teórica, en relación con la estructura atómico-molecular de la materia [9].

Un espectro puede definirse como una representación gráfica de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida, por una muestra, en función de la longitud de onda (o frecuencia) de dicha radiación [9].

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia, la radiación puede ser absorbida, emitida o dispersada. Cada uno de estos mecanismos da origen a una espectroscopía diferente, es así como se clasifica la espectroscopía en: Espectroscopía de absorción, de emisión o de dispersión.

Debido a que la técnica LIBS se basa en el análisis de la radiación emitida por el plasma, a continuación se presentan algunas definiciones de interés.

### 1.1.1. Espectroscopía de Emisión

El espectro de emisión se obtiene excitando adecuadamente una muestra para que emita radiación electromagnética, cuya intensidad se registra en función de su longitud de onda

(o frecuencia), mediante un espectrómetro. El espectro de emisión es característico para cada elemento o molécula, aunque puede presentar diferencias de acuerdo al mecanismo de excitación usado [9, 10].

Un espectro atómico de emisión consiste en un número de líneas que son imágenes de la hendidija de entrada del espectrómetro, formadas por la radiación de diferentes longitudes de onda emitida. Las líneas espectrales se producen por transiciones de electrones entre niveles de energía en átomos e iones; cada transición genera una línea, de frecuencia y/o longitud de onda característica.

Según la teoría cuántica, los átomos e iones sólo pueden existir en ciertos estados discretos, caracterizados por cantidades definidas de energía. Cuando una especie realiza una transición de un estado a otro, absorbe o emite una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los niveles involucrados. La energía de la radiación emitida se da por [11]:

$$E_1 - E_0 = h\nu_{01} \quad (1.1)$$

Donde:

$E_1$	Energía del estado superior
$E_0$	Energía del estado inferior
$h$	Constante de Planck
$\nu_{01}$	Frecuencia característica para la transición 1→0

## 1.2 SISTEMA ESPECTROSCÓPICO

Cualquier instrumento utilizable para producir o estudiar un espectro, en cualquier región espectral, se puede denominar espectroscopio, aunque esta palabra se utiliza generalmente en sentido más restringido para designar a aquellos instrumentos que permiten la visión directa del espectro. Si el aparato registra el espectro sobre una placa fotográfica, este se denomina *espectrógrafo*. En el caso de que proporcione directamente una lectura de la longitud de onda, el aparato se llama *espectrómetro*; si al mismo tiempo da también una medida de la intensidad de esa radiación, se llama *espectrofotómetro*[9].

Los componentes principales en un espectrómetro son: hendidija, sistema dispensor, sistema óptico de enfoque y detector.

**Hendidija de entrada:** elemento que permite la entrada de un fino haz de radiación al aparato. El tamaño de la abertura regula la cantidad de luz que entra al sistema óptico.

Hay un compromiso entre el tamaño de la hendidja, intensidad del haz de radiación y el tiempo de integración.

**Sistema óptico de enfoque:** constituido por combinaciones de lentes (colimador y cámara) o espejos, que dan lugar a que se formen en el plano focal, imágenes de la hendidja. En el caso del espectrómetro HR4000, se emplean dos espejos, uno hace paralela la radiación procedente de la hendidja de entrada y el otro se sitúa de manera que recoge la radiación proveniente del elemento dispersor y su función es enfocar el espectro en el detector.

**Sistema dispersor:** Produce la separación de las distintas longitudes de onda que componen el haz de radiación.

El *prisma* fue el primer dispositivo que se usó para la descomposición espectral de la luz. Se llama prisma espectral a un poliedro, hecho de un material transparente con gran dispersión [12]. En la actualidad muy pocos sistemas espectroscópicos siguen haciendo uso de este dispositivo, en vez de éste se emplea la rejilla de difracción.

La *Rejilla de difracción* consiste en una superficie pulida y rayada finamente con un gran número de surcos o estrías equidistantes que reflejan o transmiten la radiación [11]. Durante más de 100 años el único modo de obtener un espectro fue el prisma. En 1786 el astrónomo norteamericano David Rittenhause utilizó, para tal fin, el fenómeno de difracción. El aparato construido por él constaba de una serie de hendidjas formadas por un conjunto de alambres finos tensados en una armazón.

Mas tarde, en 1821, Fraunhofer formuló la primera teoría de la red de difracción y propuso confeccionar redes con partes transparentes y opacas más estrechas, estriando la superficie de una placa de vidrio con una cuchilla adiamantada, esta red se denomina red de difracción por transmisión. Asimismo sugirió el método de hacer una red de difracción por reflexión, estriando análogamente la superficie reflectante de un metal ó de un espejo cóncavo [12].

**Detector:** En general existen tres tipos de detectores. El primer detector utilizado fue el ojo, que consiste en la inspección visual de las líneas espectrales, tiene la desventaja de no permitir guardar la información para posteriores estudios. El segundo, es el registro fotográfico del espectro, pero la lentitud en el proceso de revelado ha llevado al desarrollo y uso del tercer tipo de detectores: los electrónicos, que permiten la lectura rápida de la señal, entre estos tenemos el tubo fotomultiplicador (PMT), el arreglo lineal de fotodiodos de silicio (SPD), y la cámara CCD (coupled charge device).

En la actualidad, el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la

Escuela de Física, emplea los espectrómetros Jarrell-Ash y DK480, cuyas características se presentarán mas adelante.

### 1.3 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO

El espectro de líneas obtenido en la espectroscopía de emisión atómica, es usado para detectar la presencia de elementos y determinar su concentración. El espectro obtenido estará determinado tanto por las propiedades y composición de la muestra, como por el mecanismo de excitación usado [13]. En este trabajo se desea establecer la posibilidad de usar el espectrómetro HR4000 para análisis cualitativo.

Cada elemento posee un espectro único, el cual está compuesto por líneas de longitud de onda específica. La identificación de los elementos presentes en la muestra se hace comparando la longitud de onda de las líneas observadas con bases de datos de las líneas espectrales de los elementos. La completa determinación de un elemento en la muestra se realiza por el método de las tres líneas, el cual consiste en identificar al menos tres líneas de longitud de onda coincidente de un mismo elemento. Cuando este proceso se realiza para el conjunto de líneas mas intensas en el espectro de una muestra, se dice que se realizó el análisis cualitativo.

En el análisis cualitativo el problema más frecuente es la presencia de interferencias espectrales. La interferencia espectral se presenta cuando las líneas espectrales de diferentes elementos tienen diferencia de longitud de onda muy pequeña y el equipo es incapaz de resolverla [14]. También puede presentarse interferencia por la presencia de bandas moleculares, originadas por la interacción del plasma con el medio circundante (externo). Estos problemas se puede corregir seleccionando líneas analíticas que no se encuentren interferidas, o mejorando la resolución del espectrómetro (capacidad de diferenciación de dos longitudes de onda) [13, 10]. El límite de resolución se conoce como criterio de Rayleigh el cual establece que: cuando el máximo central de una imagen cae sobre el primer mínimo de otra imagen, se dice que las imágenes están resueltas [15].

## 1.4 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

### 1.4.1. Generalidades

La técnica LIBS es un tipo de espectroscopía de emisión atómica, la cual utiliza un pulso láser de alta potencia como fuente de excitación; fue reportada por primera vez en 1962 por Brench y ha sido aplicada para determinar la concentración de elementos en diferentes muestras [16]. Esta técnica se reconoce como una de las más convenientes y eficientes técnicas analíticas para analizar muestras en cualquiera de sus tres estados de agregación: sólida, líquida o gaseosa [17].

Esta técnica posee ciertas ventajas sobre otras técnicas espectroscópicas, ventajas tales como:

- Es una técnica en la que las muestras no necesitan preparación. [18]
- Es posible ejecutar el análisis a gran distancia y en diferentes atmósferas; como LIBS es una técnica totalmente óptica, solo se requiere el acceso óptico con la muestra. Utilizando fibra óptica [19, 20, 21], la distancia a la cual se puede trabajar aumenta lo suficiente y esto la hace particularmente atractiva para el análisis de materiales peligrosos, a altas temperaturas, o para el trabajo en ambientes hostiles.
- Se puede hacer análisis local [22], ya que el haz del láser se puede focalizar permitiendo el muestreo de áreas de unos pocos micrómetros.
- La técnica puede considerarse no destructiva [23], aunque una parte de la muestra al ser analizada, se evapora y se pierde. Sin embargo, el volumen de la muestra destruida es muy pequeño:  $10^{-8} - 10^{-5} \text{ cm}^3$ , dependiendo del material, la longitud de onda y ancho del pulso del láser. En el caso de los sólidos el tamaño del diámetro de la zona afectada por el láser va desde  $1\mu\text{m}$  a  $1\text{mm}$ , lo mismo en profundidad. Cuando LIBS se aplica al análisis de fluidos, el problema de pérdida de material no es importante, ya que la masa evaporada es despreciable y el volumen analizado se renueva continuamente [23, 24].

### 1.4.2. Fenomenología

En la técnica LIBS se emplea un láser de alta potencia y pulso corto que se focaliza sobre una superficie sólida, ocasionando que una porción del material explote en vapor instantáneamente. LIBS en sólidos puede ser considerado como un conjunto de fenómenos complejos que ocurren en varios pasos: primero la interacción del haz láser con el sólido, luego se presenta el proceso de ablación del material y por último la formación del plasma. La interacción de la radiación del láser con la materia involucra acoplamiento de energía óptica en la muestra, resultando en evaporación: expulsión de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos de materia; onda de choque; iniciación y expansión del plasma.

La irradiancia del láser ( $W/cm^2$ ) y las propiedades termo ópticas del material son parámetros críticos que influyen en estos procesos. La irradiancia y la duración del pulso láser permiten diferenciar dos modelos simplificados, que corresponden a los casos límites. Los dos modelos se denominan: evaporación y ablación [25].

Cuando la duración del pulso láser es del orden de microsegundos y la irradiancia es menor a  $10^6 W/cm^2$ , la energía absorbida se convierte rápidamente en calor, la temperatura local se aproxima al punto de ebullición del material y ocurre *evaporación* [26]. La interacción es predominantemente térmica y se presenta fundición del material. La disipación de calor y evaporación son muy rápidos en comparación con la duración del pulso láser. Las propiedades térmicas y ópticas (absorción y reflexión) de la muestra influyen en la cantidad de materia evaporada durante el pulso láser. Bajo estas condiciones ocurre evaporación fraccional y por lo tanto el material extraído no es representativo, estequiométricamente, de la muestra.

La *ablación* es una explosión que ocurre cuando sobre cualquier superficie se focaliza un pulso láser del orden de nanosegundos y de irradiancia superior a  $10^9 W/cm^2$ . El término “ablación láser” ha sido adoptado para describir la interacción láser-material.

Fenomenológicamente, la superficie del material se calienta instantáneamente sobrepasando la temperatura de evaporación. La disipación de energía a través de la evaporación desde la superficie es relativamente lenta comparada con la duración del pulso láser. Antes de que la capa superficial pueda evaporarse, el material de las subcapas alcanza su temperatura de evaporación; la temperatura y presión del material de las subcapas aumenta llegando a valores críticos, causando así, la explosión de la superficie. La presión que se alcanza en este proceso es del orden de  $10^5 Mpa$  [25]. Por lo tanto esta interacción ha sido descrita como no térmica, y generalmente no se observa fundición alrededor del cráter. A lo largo de este proceso, el plasma es iniciado en la muestra; su

temperatura excede los  $10^4\text{K}$  y su duración es del orden de microsegundos [25].

A esta temperatura la densidad electrónica es alta y los átomos son ionizados, decaen emitiendo radiación, que es observada en un espectro continuo, el cual no contiene información útil a cerca de las especies presentes. Después de un pequeño tiempo la temperatura del plasma decrece; en este punto, las líneas de emisión atómica características de los elementos presentes en la muestra pueden ser observadas y por lo tanto en estas condiciones es que se tiene interés de observar el plasma [17].

---

## 2

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

La metodología seguida para la realización de este proyecto se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1 y está conformada por las siguientes etapas:

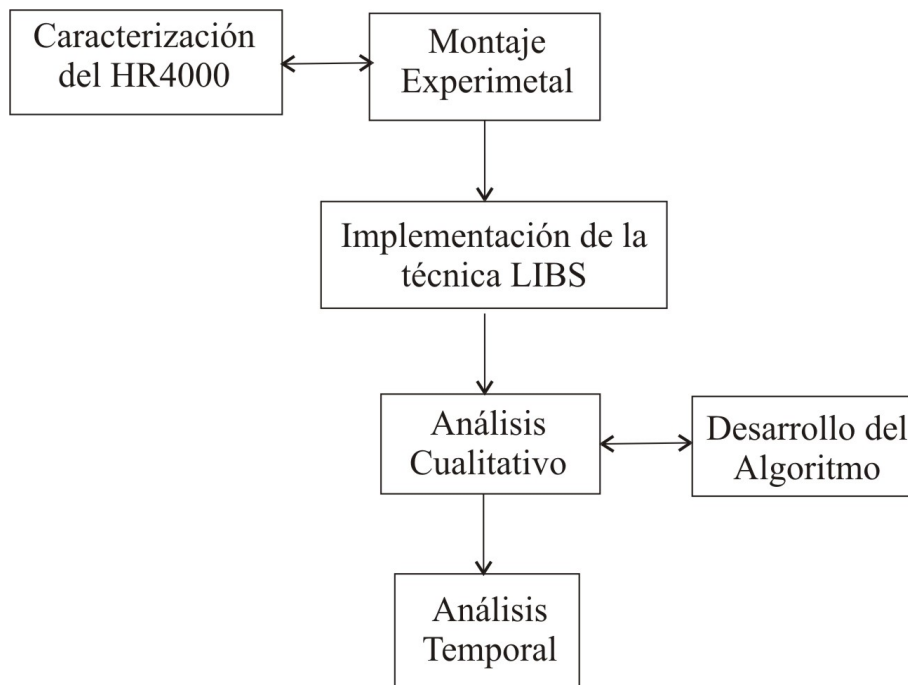


Figura 2.1: Diagrama esquemático de la metodología seguida en el proyecto

## 2.1 ESPECTRÓMETRO HR4000 DE OCEAN OPTICS

El espectrómetro HR4000, que se muestra en la Figura 2.2, tiene dimensiones de 148.6 mm x 104.8 mm x 45.1 mm y un peso de 570 g.

Posee un puerto USB, para ser conectado a un computador personal al que transfiere la información espectral. El computador sirve como fuente de energía para el espectrómetro. Además, posee una conexión lateral de 30-pines que permite controlar el inicio del proceso de adquisición de la información espectral, control temporal.



Figura 2.2: *Fotografía del Espectrómetro HR4000*

Los elementos que componen el espectrómetro HR4000 se muestran en la Figura 2.3 y en la Tabla 2.1 se identifican los componentes.

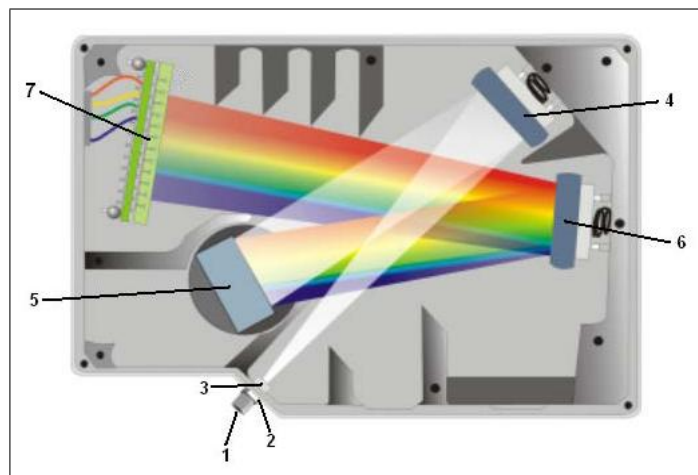


Figura 2.3: *Elementos componentes del espectrómetro HR4000*

Item	Nombre
1	Conector: SMA 905(0.22 NA). Conecta la fibra óptica ( $50\mu\text{m}$ ) con la entrada del espectrómetro.
2	Hendidija fija: $5\mu\text{m}$ .
3	Filtro eliminador de órdenes: OFLV 200-1100.
4	Espejo colimador
5	Rejilla: HC-1 300 líneas/mm
6	Espejo de enfoque
7	Detector: Toshiba TCD1304AP linear CCD array. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Número de elementos: 3648 pixeles</li> <li>• Tamaño del píxel: <math>8\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}</math>.</li> <li>• Rango espectral: 200-1100 nm</li> </ul>

Tabla 2.1: Identificación de los componentes del espectrómetro HR4000

Algunas características adicionales del equipo son:

Tiempo de integración variable:  $10\mu\text{s}$  - 65s

Distancia focal: 101mm

Tiempo de transferencia de datos: 4 ms

Número de nm/píxel = Rango espectral/Número de elementos detectores = 0.246

Para determinar la resolución óptica del instrumento, se empleó un factor determinado por el fabricante del espectrómetro [27], según este, para el espectrómetro HR4000 el factor (resolución del píxel) es 3 pixeles; de acuerdo con el catálogo del espectrómetro, este factor debe multiplicar el número de nm/píxel, luego la Resolución óptica es 0.75 nm FWHM (Ancho medio a altura media).

Este instrumento posee ciertas características que difieren de los otros dos espectrómetros que el LEAM ha venido empleando. Un cuadro comparativo de los tres equipos se muestra en la Tabla 2.2.

<b>ESPECTRÓMETRO</b>	<b>JARRELL-ASH</b>	<b>CVI Digikröm DK480</b>	<b>HR4000</b>
<b>CARACTERÍSTICA</b>			
<b>Hendidija (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	Ancho: 0-999 Altura: 0-20000	0-999	5
<b>Distancia focal (m)</b>	3.4	0.5	0.1
<b>Rejilla de difracción líneas/mm</b>	590	1200 300	300
<b>Dispersión lineal recíproca (<math>\text{Å}/\text{mm}</math>)</b>	5	14	307.5
<b>Detector</b>	Registro fotográfico  Arreglo lineal de fotodiodos (RETICON 1024S)  Cámara RTE/CCD 128H de 1024x128 píxeles.  Tamaño del píxel: 20 $\mu\text{m}$ x 20 $\mu\text{m}$	Arreglo lineal de fotodiodos (RETICON 1024S)  Cámara RTE/CCD 128H de 1024x128 píxeles.  Tamaño del píxel: 20 $\mu\text{m}$ x 20 $\mu\text{m}$	Toshiba TCD1304AP linear CCD array de 3648 píxeles  Tamaño del píxel: 8 $\mu\text{m}$ x 200 $\mu\text{m}$
<b>Número de <math>\text{Å}/\text{pixel}</math></b>	0.1	0.28	2.46
<b>Ventana Espectral (<math>\text{Å}</math>)</b>	125	354	9000

Tabla 2.2: Tabla comparativa de los espectrómetros empleados en el LEAM.

Dado el tamaño del espectrómetro HR4000 de Ocean Optics, este es un instrumento portátil, y por tanto permite realizar montajes experimentales en diferentes condiciones, aún fuera de las condiciones de laboratorio. Además, a pesar de su menor tamaño, tiene un rango espectral de 200-1100 nm, que corresponde a las regiones Visible, Ultravioleta e Infrarrojo cercano del espectro electromagnético.

Cuando los espectrómetros Jarrell-Ash y DK480 emplean la cámara *RTE/CCD 128-H de 1024x128 píxeles*, Princeton Instruments como detector y teniendo en cuenta la alta resolución de los mismos, el detector, en una adquisición, observa una región espectral de tamaño limitado, que se denomina ventana, luego es necesario “fragmentar” el intervalo espectral total, en secciones del tamaño de la región observada con el detector. En la Tabla 2.2 se muestra el tamaño de la ventana espectral para los tres espectrómetros. En esta misma tabla se pueden visualizar las relaciones de dispersión lineal recíproca y el

número de  $\text{\AA}/\text{pixel}$ ; de estas relaciones podemos deducir que el detector del HR4000, que tiene un menor tamaño del pixel, adquiere más rango espectral por pixel que el sistema de detección utilizado por los otros dos espectrómetros, lo que dificulta la resolución de las líneas espectrales, debido a que se recoge mas información en un menor espacio.

Con el fin de comparar las posibilidades de trabajo de los tres equipos disponibles en el laboratorio, la Figura 2.4 muestra los espectros normalizados de carbón mineral, obtenidos con cada uno de los equipos.

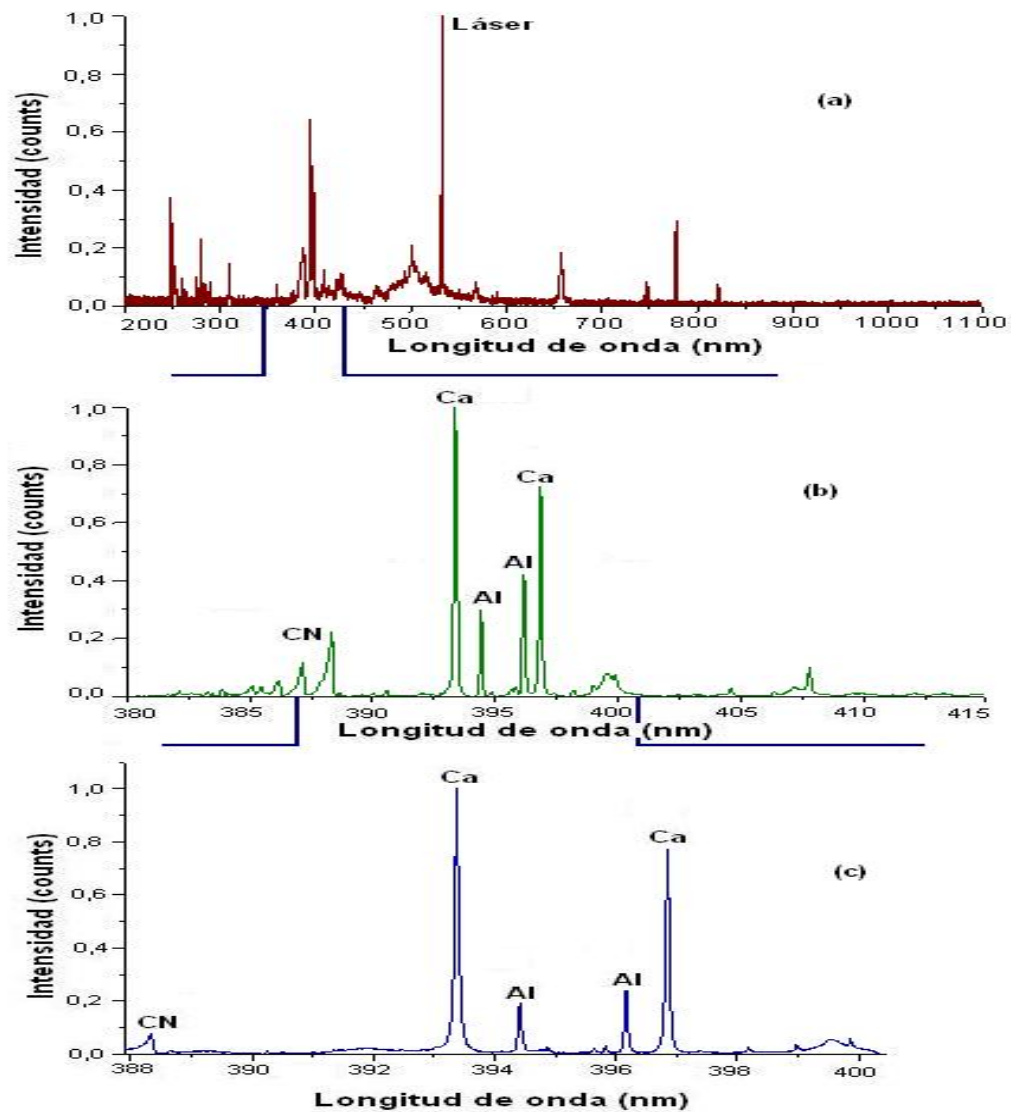


Figura 2.4: Espectros LIBS de carbón mineral. (a) Espectrómetro HR4000. (b) Espectrómetro DK480. (c) Espectrómetro Jarrell-Ash.

La Figura 2.4a muestra el espectro obtenido con el espectrómetro HR4000, rango espectral 900nm. La Figura 2.4b, muestra el espectro adquirido con el espectrómetro DK480, en la ventana espectral con centro en 400nm, rango espectral 35nm. La Figura 2.4c, muestra el espectro adquirido con el espectrómetro Jarrell-Ash, en la ventana espectral centrada en 400nm, rango espectral 12,5nm.

Al analizar cada uno de estos espectros, se encontró que las líneas alrededor de 400nm con el HR4000 no se pueden distinguir fácilmente, mientras que con el espectrómetro DK480, se pueden identificar líneas de Ca y Al, además de la banda de CN. Si se observa el espectro registrado con el Jarrell-Ash, se puede ver que las líneas de Ca, Al y la banda de CN se ven más separadas debido a que este espectrómetro es de alta resolución. Cuando se desea cubrir el rango espectral 200-1100 nm se deben tomar varias “ventanas”: en el Jarrell-Ash 72 y en el DK480 24 ventanas, aproximadamente; esta situación hace dispendioso el experimento, cuando se desea trabajar con un rango espectral grande. Con el HR4000 con una sola adquisición se obtiene toda la información espectral correspondiente a 900 nm, situación que hace ágil y fácil el registro del espectro. Sin embargo, esto mismo hace que los espectros adquiridos con este último equipo tengan menor resolución frente a los registrados con los dos equipos anteriores.

### 2.1.1. CONTROL TEMPORAL DEL PROCESO DE ADQUISICIÓN DE DATOS

A través de la conexión lateral de 30-pines, se tiene la posibilidad de realizar control temporal del proceso de adquisición y transferencia de datos. Cada uno de estos pines tiene una función, pero para este trabajo, solo se emplearon los relacionados con la entrada de la señal de sincronización (input Trigger) y la conexión a Tierra.

De acuerdo con el catálogo, los pines 7 y 10 corresponden a la entrada de la señal de sincronización y a tierra, respectivamente. Los pines se conectaron mediante un terminal BNC que permite introducir la señal de sincronización, proveniente del láser.

La señal de sincronización, corresponde a una señal TTL. Una señal TTL, (Transistor-Transistor Logic, Lógica Transistor-Transistor) es una serie de pulsaciones rectangulares o cuadradas [28] y posee ciertos rangos de voltaje: cuando el voltaje de la señal TTL esta entre 0-0.8V se interpreta como un nivel BAJO, los valores del nivel ALTO pueden variar desde 2V a 5V [29].

Para este trabajo la señal de sincronización que se utiliza es suministrada por el láser y tiene amplitud de 5V, ancho temporal de  $\approx 5$  ms y periodo de 100ms [30]. Esta señal controla el proceso de adquisición y transferencia de datos.

En el proceso de adquisición y transferencia de datos, el espectrómetro cuenta con cuatro modos de operación, los cuales se resumen en la Tabla 2.3:

MODO	DESCRIPCIÓN
<b>NORMAL</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Adquiere y Transfiere datos continuamente. El tiempo de integración está determinado por el software.</li> </ul>
<b>EXTERNAL SOFTWARE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● El espectrómetro está continuamente adquiriendo información espectral.</li> <li>● El tiempo de integración se determina mediante el software.</li> <li>● Con cada señal de sincronización, el espectro que está siendo adquirido en ese momento, se transfiere al PC.</li> <li>● Este modo se recomienda cuando se utilizan fuentes de iluminación continua y cuando la intensidad de la luz sea constante antes, durante y después de la señal de sincronización.</li> </ul>
<b>EXTERNAL SYNCHRONIZATION</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● El espectrómetro está continuamente adquiriendo información espectral.</li> <li>● Transfiere la información cuando llega la señal de sincronización.</li> <li>● El tiempo de integración esta determinado por el periodo de la señal de sincronización.</li> <li>● Este modo se recomienda cuando se usa un amplificador con acoplamiento de fase (Lock-in amplifier) y un chopper.</li> </ul>
<b>EXTERNAL HARDWARE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● La adquisición de la información espectral se activa con la señal de sincronización.</li> <li>● Con la señal de sincronización, el detector del espectrómetro es “borrado” e inicia la adquisición del espectro.</li> <li>● El tiempo de integración es determinado mediante software.</li> <li>● Transfiere los datos y queda en espera.</li> <li>● Este modo se recomienda cuando se use una fuente de excitación pulsada (láser), o cuando se realicen experimentos de fluorescencia y fosforescencia.</li> </ul>

Tabla 2.3: *Modos de operación del proceso de adquisición y transferencia de datos del espectrómetro HR4000*

## 2.2 MONTAJE EXPERIMENTAL

Un esquema general del montaje experimental que se utilizó para la implementación de la técnica LIBS, se muestra en la Figura 2.5, y consta de un láser pulsado Nd:YAG Quanta Ray Spectra Physics, el cual emite a 1064 nm como la longitud de onda fundamental y posee un sistema generador de armónicos, que permite obtener los armónicos: segundo (532 nm), tercero (355 nm) y cuarto (266 nm). Para este trabajo se seleccionó el segundo armónico, 532 nm, la energía del pulso es de 150 mJ y el ancho temporal del pulso de 8 ns.

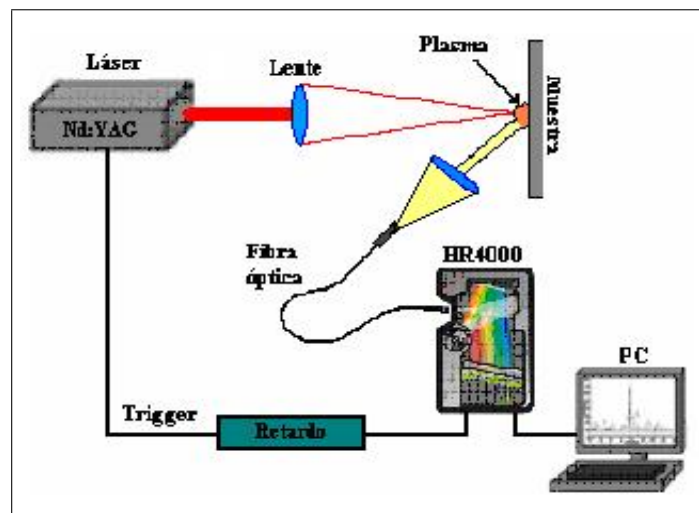


Figura 2.5: Esquema del montaje experimental para la técnica LIBS

El láser cuenta con los modos de operación, Single Shot: disparo a disparo y Repetitivo: secuencia de disparo con frecuencia de 10Hz. Para concentrar la radiación láser sobre la muestra se utiliza una lente de cuarzo de distancia focal 20 cm. El diámetro del área irradiada es de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ .

La radiación emitida por el plasma se recoge, mediante una lente de cuarzo de distancia focal 10 cm, que focaliza esta radiación sobre la fibra óptica de  $50\mu\text{m}$  de diámetro, que se conecta al espectrómetro HR4000. El ángulo de observación, es decir, el ángulo que forma el plano de la muestra con la línea de observaciones puede variar entre 0 y 90 grados.

Como sistema de cómputo se usa un computador personal dotado con el software OOIBase32, el cual permite realizar el manejo del espectrómetro y adquirir la información espectral que es guardada para su posterior análisis cualitativo.

En el montaje experimental se puede observar un sistema de retardo, el cual fue diseñado y construido por el Ingeniero Alfredo Acevedo, Profesor de la Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones de la Universidad Industrial de Santander y presenta ciertos rangos de retardo temporal. En la Figura 2.6 se presenta un esquema del sistema de retardo.

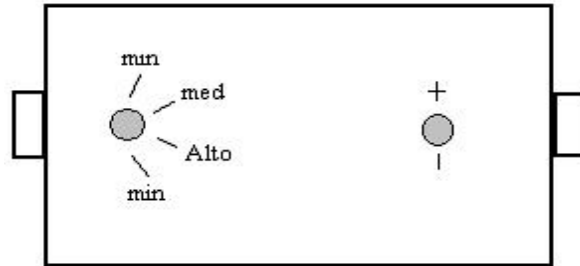


Figura 2.6: *Sistema de Retardo*

Este aparato tiene tres niveles principales de retardo; mínimo, medio y alto, que a su vez se pueden variar, en forma continua, entre un mínimo (−) y un máximo (+) de retardo; para ello se utiliza la perilla lateral. Los valores de los niveles de retardo se listan en la Tabla 3.1, del capítulo 3.

### 2.3 IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS

Debido al gran rango espectral cubierto por el espectrómetro HR4000 y la consecuente disminución de la resolución, se hizo necesario explorar qué tipo de materiales se pueden analizar con este espectrómetro. Las primeras muestras que se estudiaron fueron muestras sólidas de elementos puros, después se utilizaron muestras compuestas o mezclas.

A cada una de estas muestras se les hizo incidir un pulso láser. De la radiación emitida debido a la interacción láser-materia se obtuvieron los espectros y posteriormente se realizó el análisis cualitativo de cada uno de ellos. Para hacer la identificación de las diferentes líneas espectrales, se emplearon tablas de líneas espectrales [31], una base de datos de Internet [32], además de espectros adquiridos con los espectrómetros Jarrell-Ash y DK480.

## RESULTADOS

### 3.1 ANÁLISIS DE ESPECTROS

Para el desarrollo del trabajo se seleccionaron muestras sólidas de elementos puros, tales como: Al, Cu, Pb, Zn, Fe, Ni.

La Figura 3.1 muestra el espectro del Zinc en el rango de 300 - 650nm. Se pueden identificar siete líneas espectrales, las cuales se identifican en el inserto. En el Anexo, se presentan los espectros de las demás muestras con sus respectivos análisis. Los espectros se grafican en el rango espectral para el cual aparecen las líneas analíticas.

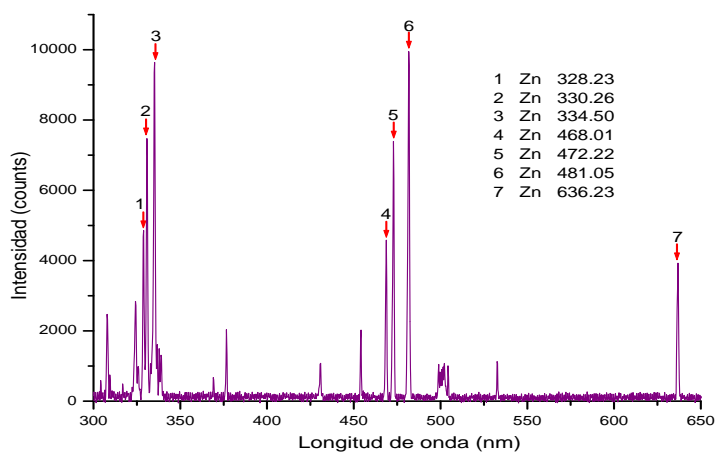


Figura 3.1: *Espectro LIBS del Zinc*

Con el fin de visualizar los problemas de interferencia que se presentan cuando se trabaja con este equipo, se realizó análisis elemental de muestras compuestas tales como Caolín, carbón, aleación de Sn-Pb, y vidrio.

La Figura 3.2, muestra el espectro de Caolín en el rango de 360-800nm. El principal constituyente del caolín es el mineral caolinita, un silicato de aluminio hidratado,  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , formado por la descomposición de otros silicatos de aluminio, en especial feldespato. El caolín puro se utiliza en la manufactura de porcelana fina; las variedades impuras se usan para fabricar vasijas, gres y ladrillos, como soporte para pigmentos y en la fabricación de papel [33]. Los espectros correspondientes a las demás mezclas se muestran en el Anexo.

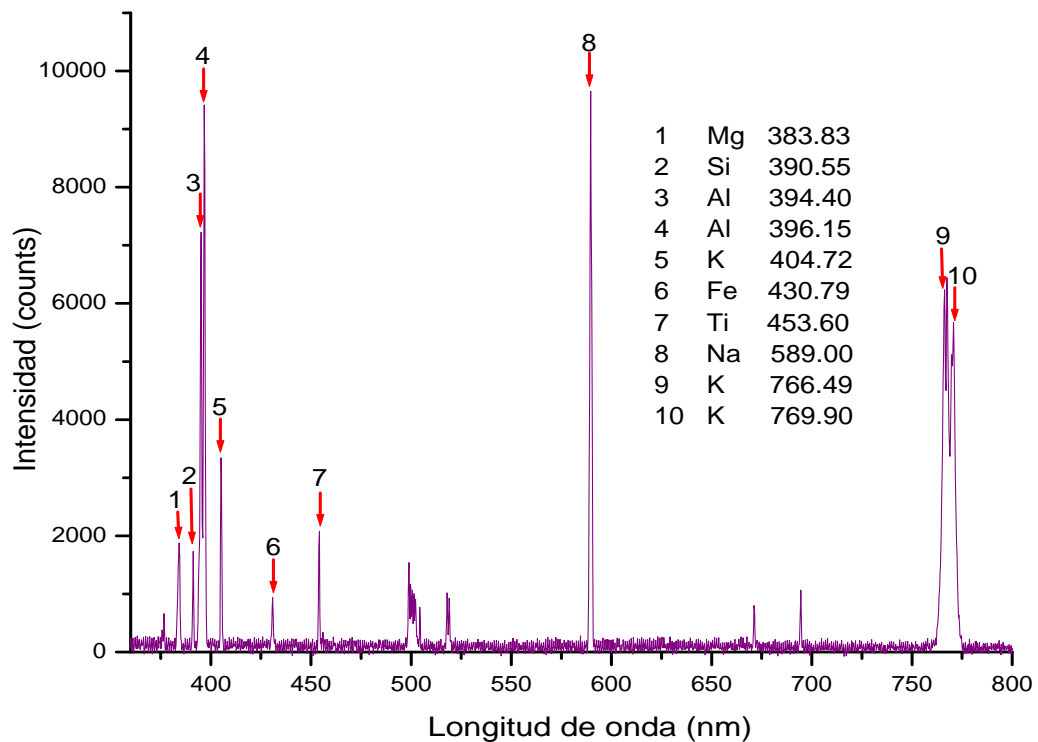


Figura 3.2: *Espectro LIBS del Caolín*

El análisis elemental de estas mezclas, se pudo llevar a cabo a pesar de que algunas líneas presentan interferencia. Como en el caso del caolín donde las líneas enumeradas como 3, 4, 9 y 10, no están totalmente resueltas. Lo mismo ocurre con las líneas 4, 5, 9 y 10 en el espectro del vidrio, que se muestra en el Anexo. Sin embargo algunos de los

elementos detectados poseen líneas espectrales lo suficientemente separadas, de manera que se pueden resolver.

El Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), ha obtenido espectros de carbón con el espectrómetro DK480, esto se aprovechó para hacer una comparación con el espectro de carbón adquirido con el espectrómetro HR4000.

Para hacer esta comparación, se escogieron los rangos espectrales (240-300) nm y (300-360) nm, con el fin de facilitar la observación e identificación de las líneas espectrales. Los espectros de carbón adquiridos por los dos espectrómetros fueron normalizados.

Las Figuras 3.3 y 3.4, muestran los espectros de carbón registrados por los espectrómetros DK480 y HR4000 en el rango 240-300 nm. En estas gráficas se puede apreciar el efecto de la menor resolución del HR4000 frente al DK480; por ejemplo, en el espectro obtenido por el DK480 se pueden distinguir fácilmente las líneas 279.553 y 280.270 nm, correspondientes a Magnesio; mientras que con el espectro adquirido por el HR4000 estas dos líneas se solapan. Este solapamiento no impide que las líneas espectrales sean utilizadas para análisis cualitativo e inclusive para análisis cuantitativo.

En las Figuras 3.5 y 3.6, se muestra el espectro del carbón en el rango de 300-360 nm, adquirido con los dos equipos antes mencionados. En el espectro registrado con el espectrómetro HR4000 no se resuelven las líneas que están entre 320 y 340 nm, mientras que en el registrado por el DK480 si se pueden identificar. En este rango se encuentran elementos como titanio y cobre. Si se utiliza este rango espectral para realizar análisis, se debe tener cuidado con las interferencias que se observan.

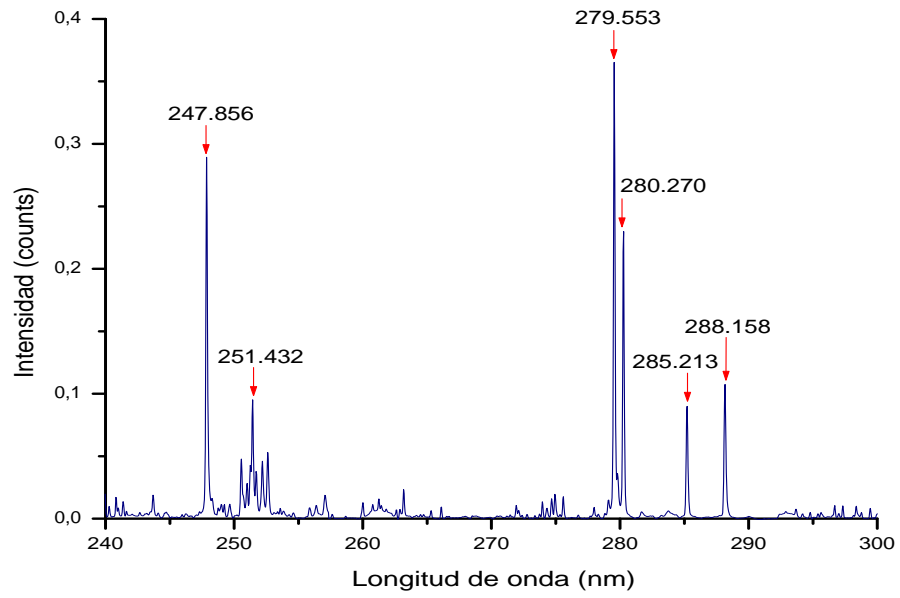


Figura 3.3: Espectro LIBS de Carbón registrado por el DK480 (240-300 nm)

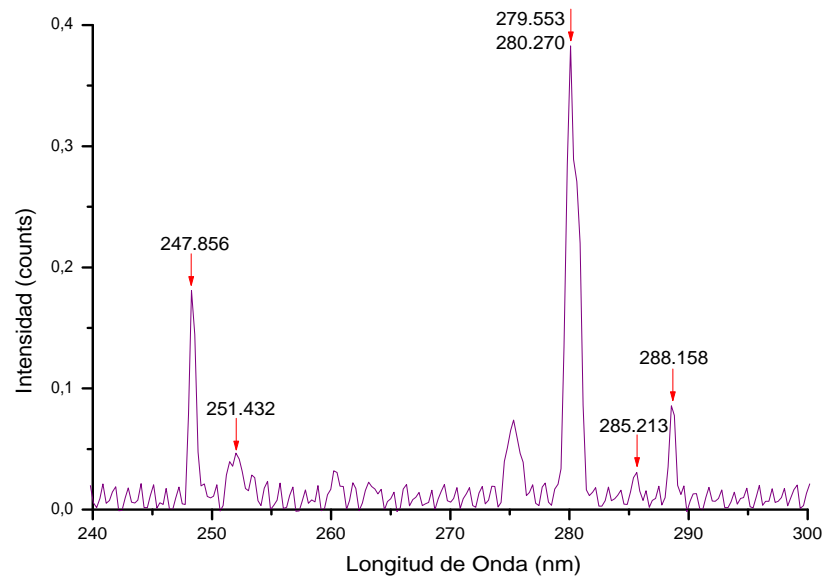


Figura 3.4: Espectro LIBS de Carbón registrado por el HR4000 (240-300nm)

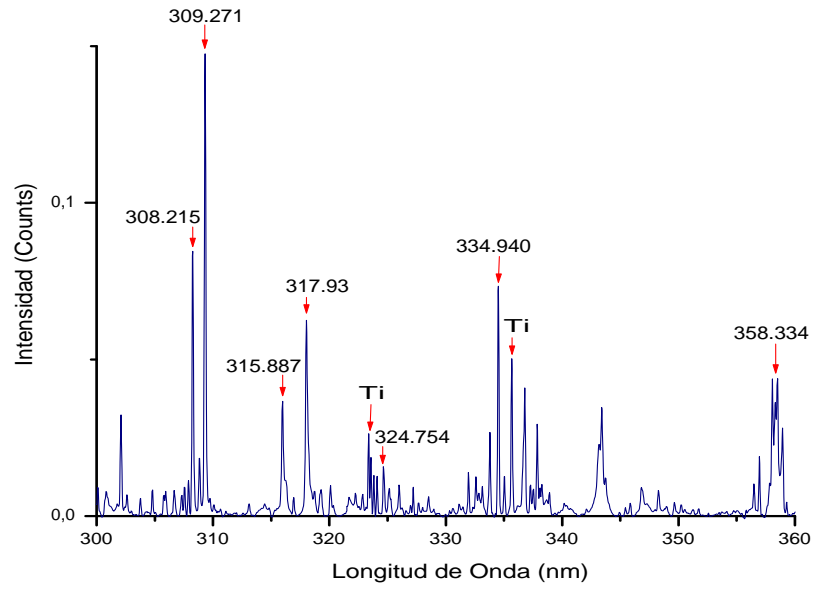


Figura 3.5: Espectro LIBS de Carbón registrado por el DK480 (300-360 nm)

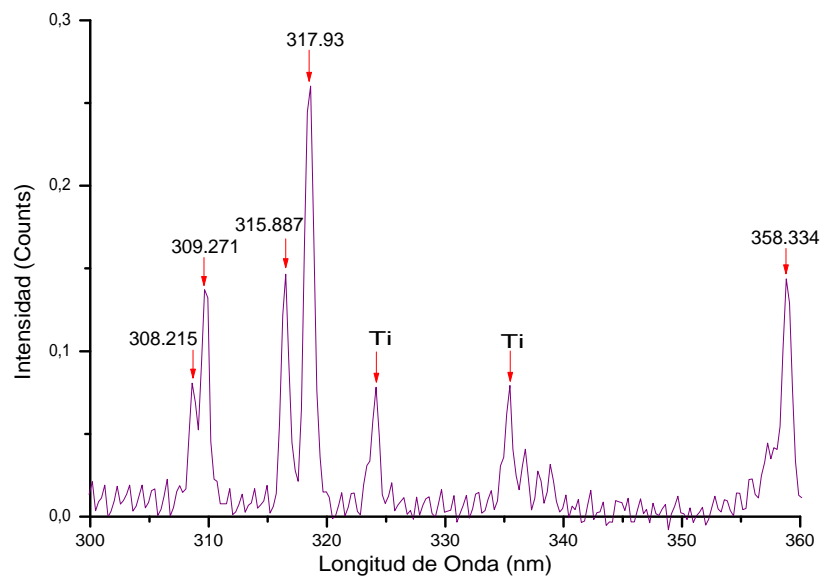


Figura 3.6: Espectro LIBS de Carbón registrado por el HR4000 (300-360 nm)

En las Figuras 3.7 a 3.10 se muestran los espectros de las muestras: Hierro, Níquel, Acero y Pirita, adquiridos con el espectrómetro HR4000. A pesar que el equipo obtiene información espectral de 900 nm, el espectro se gráfica en el rango espectral que tiene el mayor número de líneas de interés.

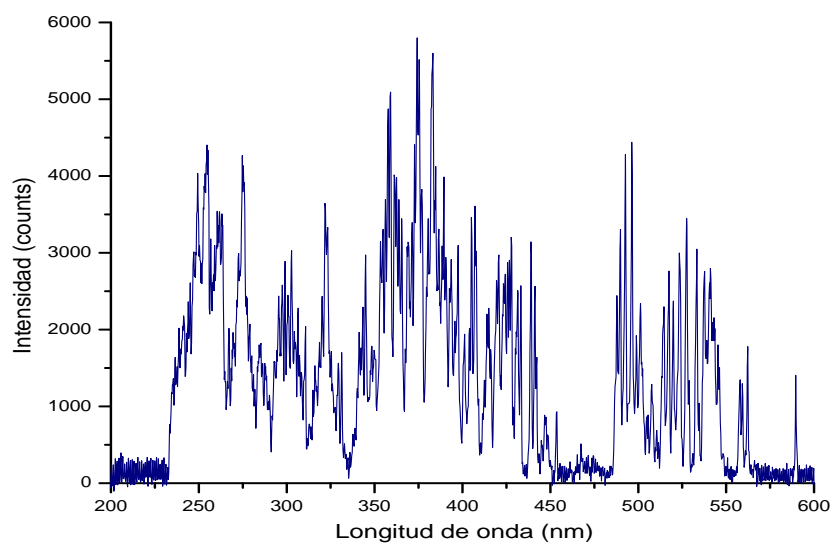


Figura 3.7: *Espectro LIBS del Hierro*

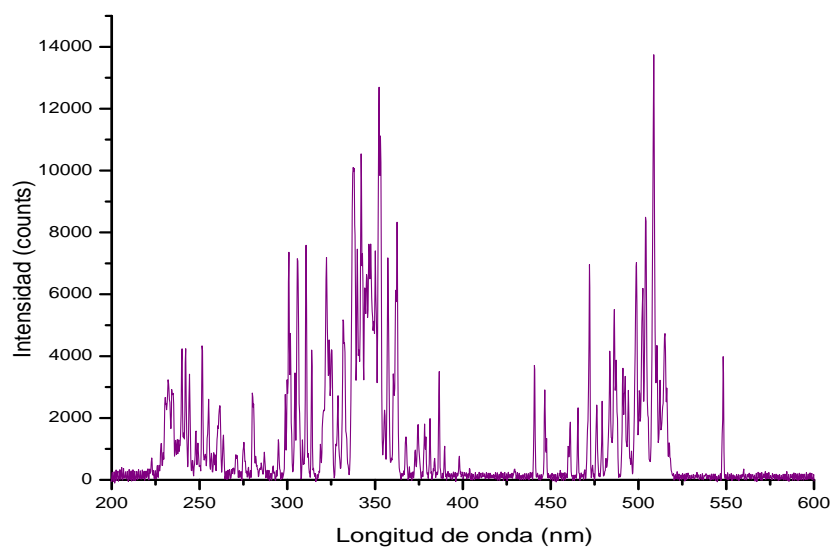


Figura 3.8: *Espectro LIBS del Níquel*

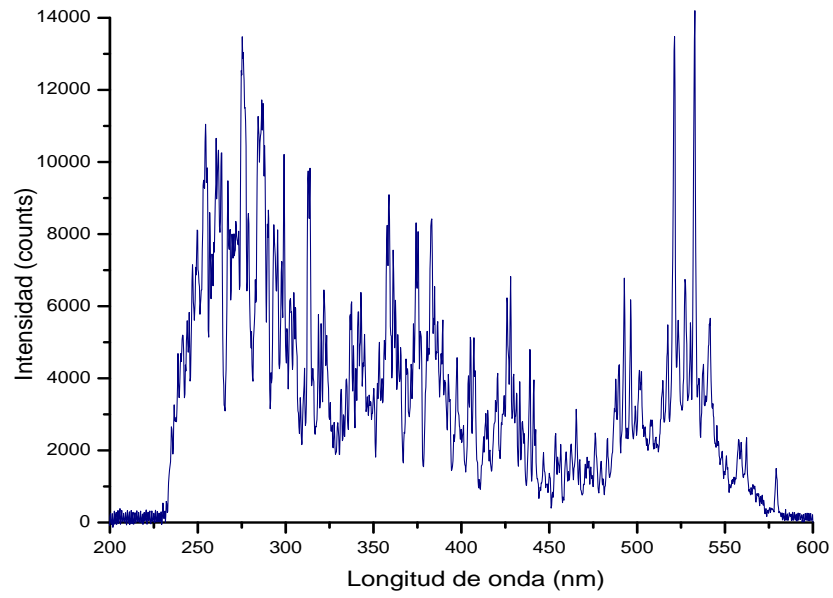


Figura 3.9: *Espectro LIBS del Acero*

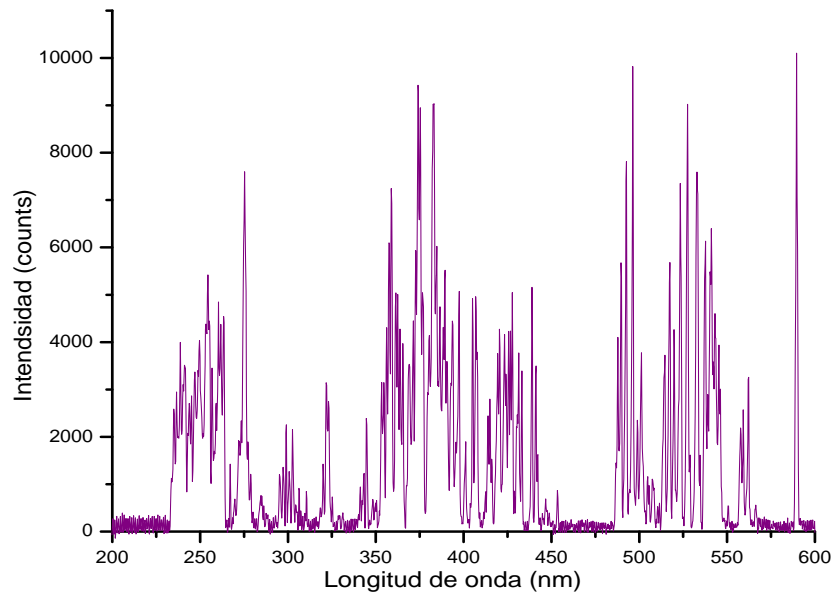


Figura 3.10: *Espectro LIBS de Pirita*

El acero es una aleación de hierro - carbono, con contenido porcentual del hierro, en peso, superior al de cualquier otro componente de la aleación y con contenido de carbono entre el 0.08 y el 2.1 % [18].

La Pirita es un mineral compuesto por sulfuro de hierro,  $FeS_2$ , es el mineral sulfuroso más común [33].

Los cuatro espectros anteriores muestran claramente, que cada una de estas muestras posee espectros de emisión muy ricos en líneas, dificultando así, la identificación de las mismas. De las figuras anteriores se deduce que el espectrómetro HR4000 no tiene resolución suficiente para realizar análisis cualitativo de estas muestras. El problema se supera utilizando instrumentos con mayor resolución, como los espectrómetros Jarrell-Ash y DK480.

El espectrómetro HR4000 es un instrumento que permite una visión rápida, de los componentes de una muestra, sin embargo este instrumento es de baja resolución por lo que limita el análisis de cualquier muestra; en esta sección se encontró que con este instrumento se pueden realizar análisis de muestras como Al, Cu, Pb, caolín, vidrio y Sn-Pb. Pero no de Hierro, Pirita, Acero y Níquel.

### 3.1.1. Algoritmo Computacional

Esta parte del trabajo comprende, la fase preliminar del desarrollo de un algoritmo en MATLAB, que permite apoyar el análisis cualitativo, de los espectros adquiridos con el espectrómetro HR4000. El programa permite una interacción directa con el operario lo que hace que sea un software interactivo.

Para la realización del software, se construyó una base de datos a partir de las líneas espectrales más intensas que reporta Zaidel [31]. La base de datos consta de la Longitud de Onda en nanómetros (nm) y del símbolo del elemento químico.

El programa se inicia con la entrada de datos \*.SCOPE, provenientes del espectrómetro. Se presenta el espectro en la pantalla y el operario debe digitar un valor de Intensidad umbral, con el fin de que el programa determine los principales picos del espectro sin incluir los correspondientes al ruido. El operario puede escoger el rango espectral en el cual desea trabajar, para esto, debe definir un  $\lambda_{min}$  y  $\lambda_{max}$  y se presenta en pantalla el espectro en el rango seleccionado, con los picos que se encuentren y que estén por encima del valor del umbral.

Las longitudes de onda correspondientes a estos picos se comparan con las registradas en la base datos, se permite un margen de error de  $\pm 0.76$  nm. Para la identificación del elemento de cada uno de los picos, el programa permite que el operario seleccione del conjunto de elementos posibles, el que considere correcto.

Finalmente se muestra el espectro con los picos enumerados de izquierda a derecha y a un lado de este, el número del pico, el elemento identificado con su respectiva longitud de onda.

En las Figuras 3.11 y 3.12 se presenta el diagrama de flujo y en la Figura 3.13 una de las gráficas obtenidas por el software, la gráfica corresponde al espectro de Caolín en el rango de (360-800 nm).

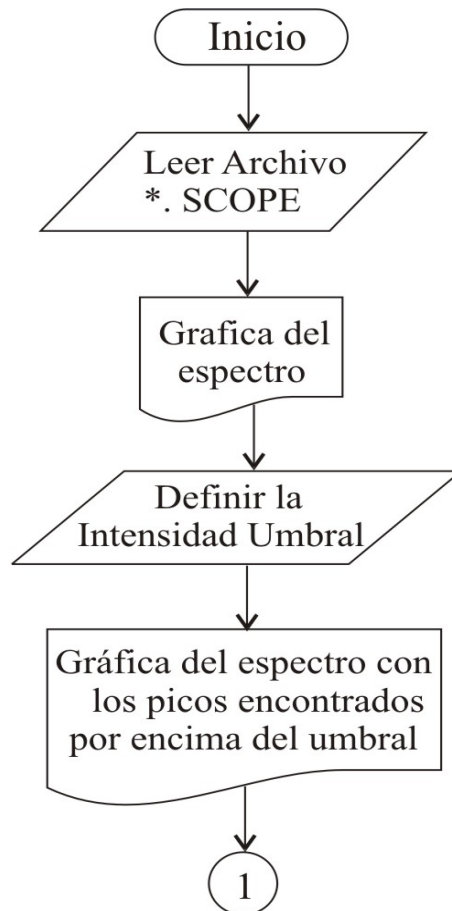
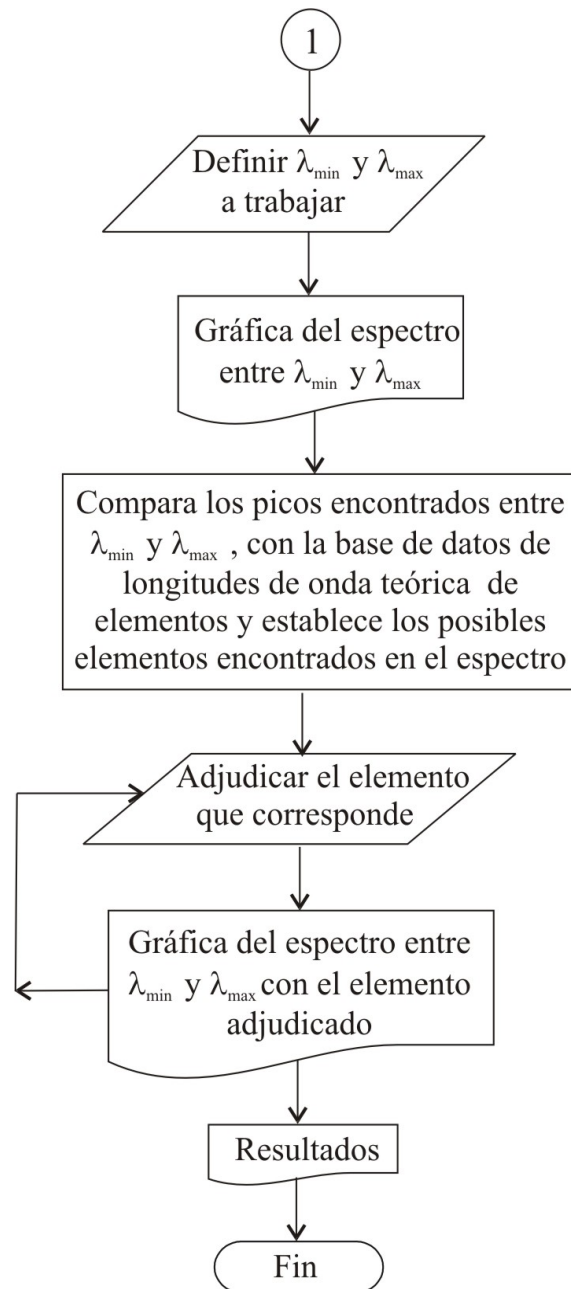


Figura 3.11: *Diagrama de flujo*

Figura 3.12: *Continuación Diagrama de flujo*

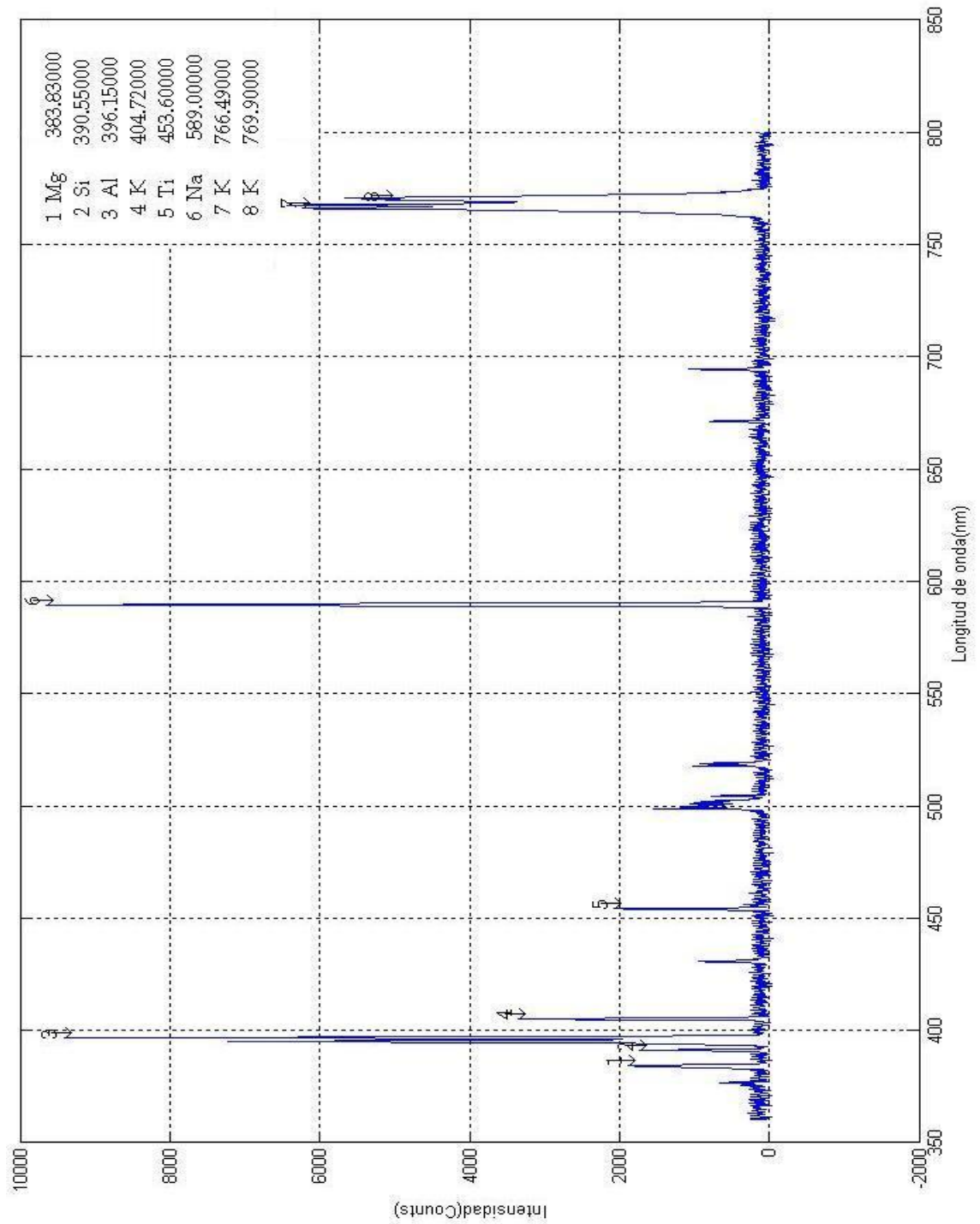


Figura 3.13: Análisis cualitativo del Caolín mediante el software

## 3.2 ANÁLISIS TEMPORAL

Según el catálogo del espectrómetro, cuando se trabaja con fuentes pulsadas, como en el caso de la técnica LIBS, el modo de sincronización recomendado es *external hardware*.

Como primera medida se determinó el tiempo de retardo entre la señal de sincronización suministrada por el láser (Q-Switch Sync Output) y el pulso láser (radiación). Para esto se utilizó una fotorresistencia que permite medir el comienzo de la emisión del pulso láser. La Figura 3.14 muestra el desfase temporal entre la señal de sincronización (trigger) y la señal originada en la fotorresistencia, obtenida en el osciloscopio Fluke. La diferencia temporal entre las dos señales es de  $\approx 100\text{ns}$ .

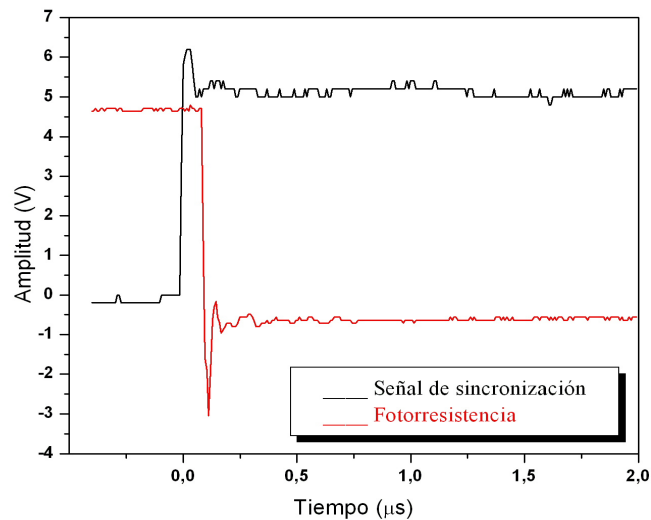


Figura 3.14: Desfase temporal entre la señal de sincronización (color negro) y la señal de la fotorresistencia

Como se dijo en el capítulo anterior el sistema de retardo permite generar, en forma controlada, un retardo para la señal proveniente del láser. Las Figuras 3.15 y 3.16 muestran los retardos generados en la señal de sincronización con los niveles “mínimo(-)” y “Alto (+)”. En la Tabla 3.1 se presentan los valores mínimo y máximo del retardo para cada uno de los tres niveles, mínimo, medio y alto del sistema.

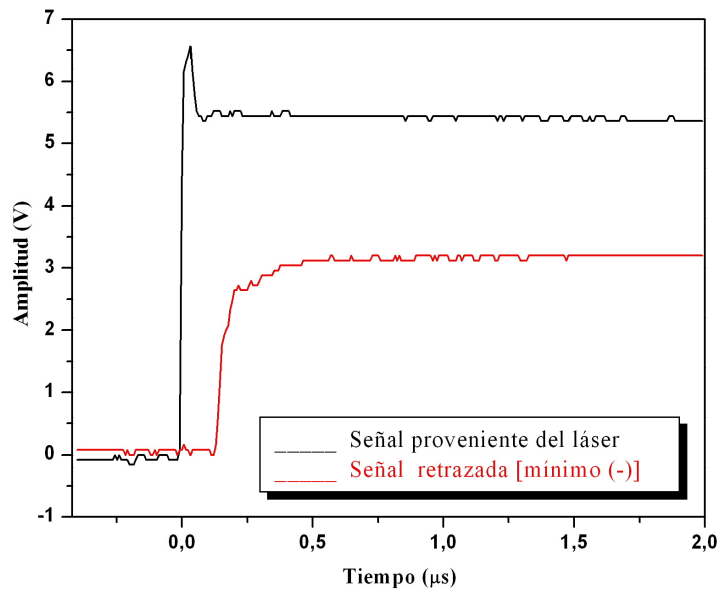


Figura 3.15: Retardo temporal de la señal de sincronización para el nivel mínimo (-). En negro señal proveniente del láser; en rojo señal de sincronización retrazada

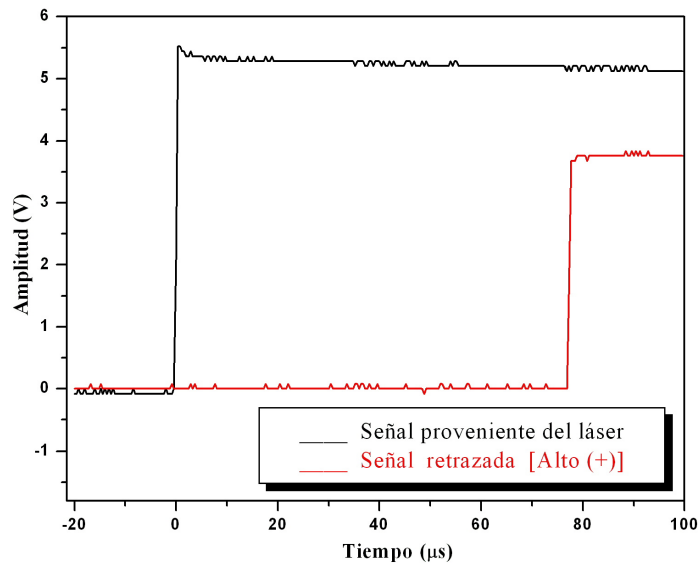


Figura 3.16: Retardo temporal de la señal de sincronización para el nivel Alto (+). En negro señal proveniente del láser; en rojo señal de sincronización retrazada

Nivel	(-)	(+)
Mínimo( $\mu s$ )	0.2	2.64
Medio( $\mu s$ )	0.27	10.8
Alto( $\mu s$ )	0.3	76.4

Tabla 3.1: Valores de retardo mínimo y máximo para cada uno de los niveles del sistema

Para analizar el efecto del sistema de retardo y de la señal de sincronización, se utilizó como muestra una lámina de aluminio, la cual no fue sometida a proceso de limpieza. Inicialmente se adquirió un espectro en el modo normal. En este modo de operación el espectro obtenido es el resultado de integrar sobre el tiempo total de duración del plasma, es decir, en el espectro se tiene información desde las etapas tempranas de formación del plasma hasta el momento en que el plasma se apaga.

La Figura 3.17 muestra el espectro adquirido en el modo normal de operación del espectrómetro. Puede observarse una fuerte componente continua, la cual se presenta en las etapas tempranas de formación del plasma y un número muy alto de líneas que pueden corresponder a líneas iónicas y atómicas de la muestra, pero que son difíciles de analizar.

Para el modo de sincronización External Hardware el tiempo de integración fue de 500 ms. El láser se operó en el modo disparo único (single shot).

La Figura 3.18 muestra el espectro obtenido cuando la señal de sincronización proveniente del láser se conecta directamente al espectrómetro, es decir, no se hace uso del sistema de retardo.

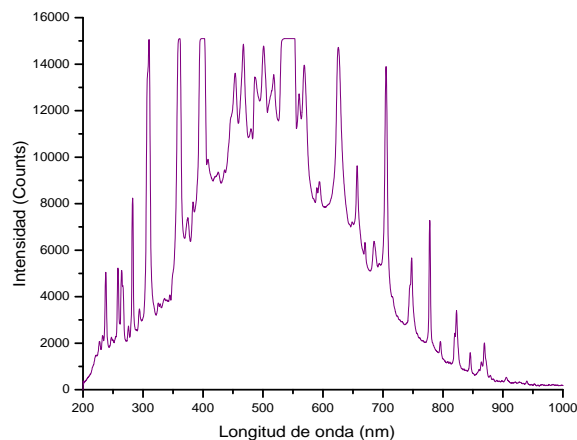


Figura 3.17: Espectro LIBS de la lámina de aluminio adquirido en el modo normal de operación del espectrómetro

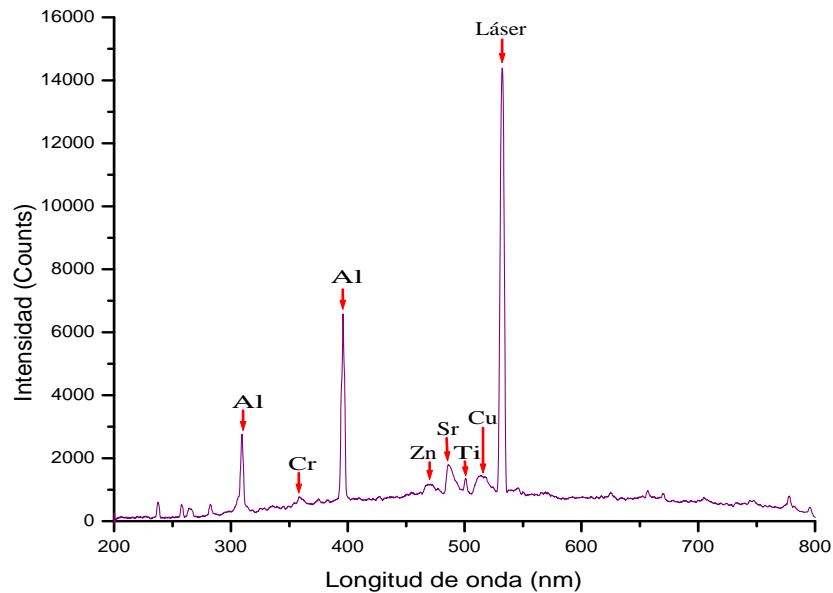


Figura 3.18: *Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware y sin retardo en la señal de sincronización*

Puede observarse que bajo esta configuración la componente continua se disminuye fuertemente, es decir, el modo de disparo external hardware tiene involucrado un tiempo de retardo intrínseco que no podemos determinar con precisión. Esto coincide con las observaciones realizadas por el fabricante del equipo, en el sentido de que el sistema adquirido por el LEAM no permite realizar sincronización exacta del proceso de adquisición del espectro.

En el espectro se aprecian líneas de aluminio, cobre, zinc, estroncio, titanio y la línea del láser.

Las Figuras 3.19-3.23 muestran los espectros LIBS de la lámina de aluminio, para diferentes tiempos de retardo. Puede verse que, en general, la intensidad de las líneas espectrales disminuye con el aumento en el tiempo de retardo, siendo mínima para el tiempo de retardo de  $76.8\mu\text{s}$ ; sin embargo, hubo un incremento en la intensidad para el tiempo de retardo de  $5.4\mu\text{s}$ .

Para tiempos de retardo menores a  $24\mu\text{s}$ , aparece la señal del láser (532 nm). Se desconoce el por qué de este comportamiento, pues la radiación láser tiene un ancho temporal de 8 ns y por lo tanto no es de esperarse que se observe en espectro alguno.

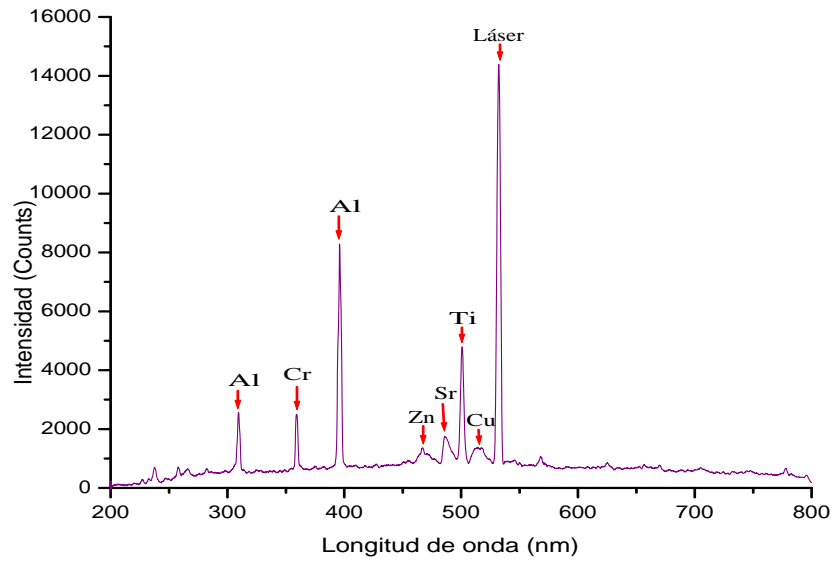


Figura 3.19: Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware con retardo en la señal de sincronización de 200ns

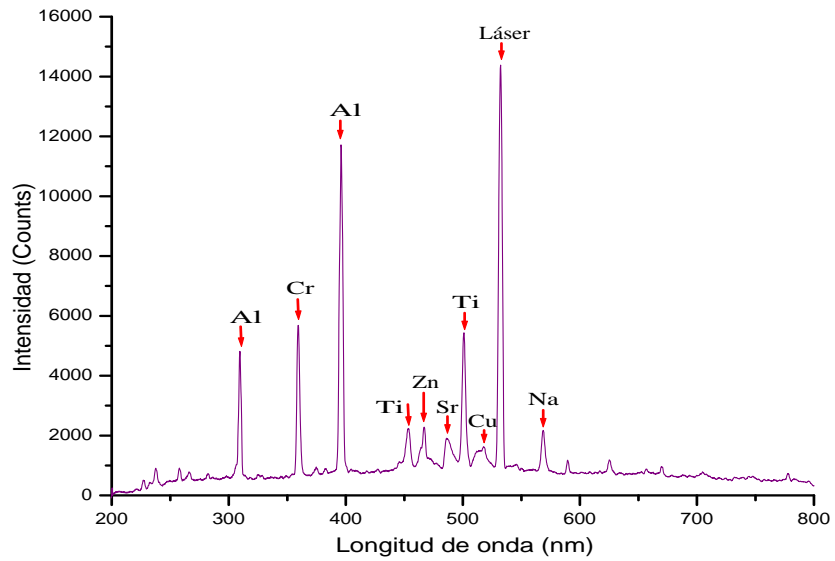


Figura 3.20: Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware con retardo en la señal de sincronización de 5.4 $\mu$ s

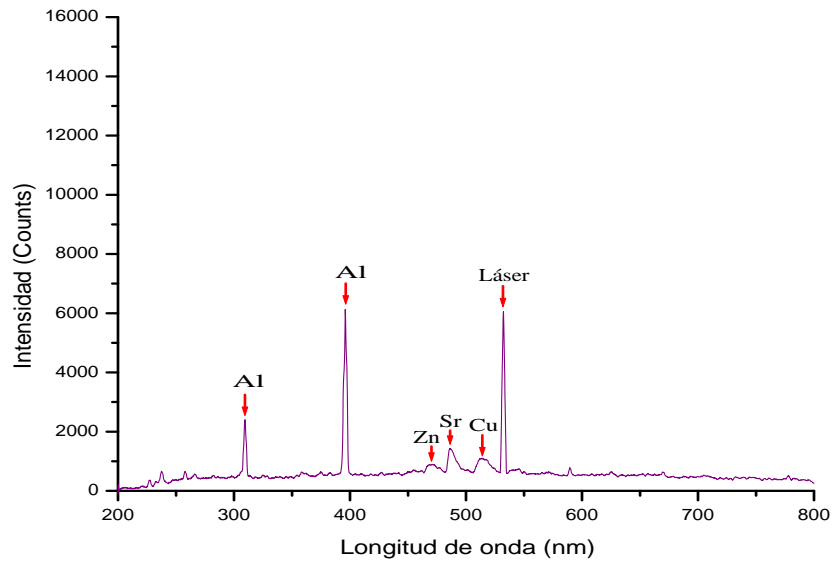


Figura 3.21: Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware con retardo en la señal de sincronización de  $10\mu\text{s}$

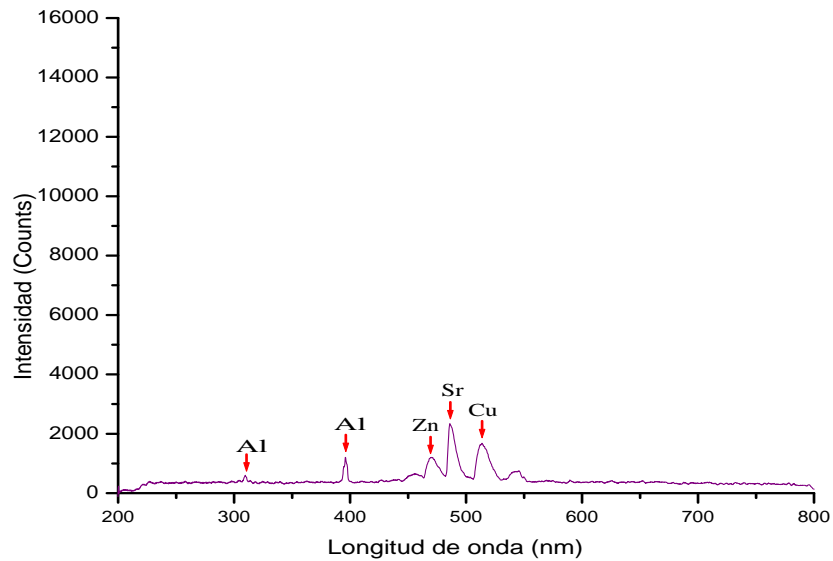


Figura 3.22: Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware con retardo en la señal de sincronización de  $24.4\mu\text{s}$

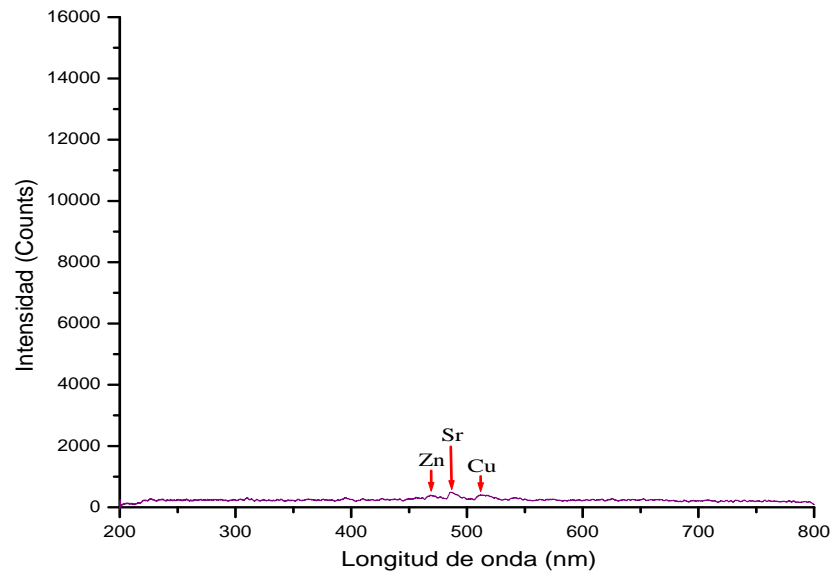


Figura 3.23: *Espectro LIBS de la lámina de aluminio en el modo de sincronización external hardware con retardo en la señal de sincronización de 76.4 $\mu$ s*

De lo anterior podemos concluir que el equipo HR4000 en la configuración adquirida por el LEAM no puede ser sincronizado con precisión, pero a pesar de ello el equipo permite realizar análisis cualitativo de las muestras acá estudiadas.

# CONCLUSIONES

---

- El espectrómetro HR4000, es un instrumento muy portátil, con un rango espectral 200-1100nm. Esto permite hacer exploración preliminar del espectro de la muestra y a partir de ello optimizar las regiones de observación que se estudiarían con los otros equipos con que cuenta el LEAM.
- Se comparó el espectro de carbón obtenido con los espectrómetros HR4000 y DK480. El espectro obtenido con el espectrómetro HR4000 reproduce el espectro reconstruido con el espectrómetro DK480. Es claro el solapamiento de las líneas espectrales. A pesar de ello es posible realizar un análisis cualitativo de la muestra.
- Para muestras que no necesiten resolución espectral, por ejemplo sistemas moleculares complejos, el equipo tiene buena sensibilidad, lo cual permitiría la detección de señales muy débiles. Esto se está explorando en otra tesis en desarrollo en el LEAM.
- Se exploró que tipo de muestras se pueden analizar con este espectrómetro y se encontró que con este instrumento se pueden estudiar muestras que posean pocas líneas espectrales como Al, Cu, Sn, Pb, caolín, carbón, entre otras. La baja resolución del instrumento limita el estudio de muestras como Hierro, Níquel, Pirita y Aceros.
- Se observó buena repetibilidad, en los espectros resultantes de las cuatro tomas que se realizaron para cada muestra. Con lo cual, podemos observar que las fluctuaciones de energía del haz láser y las condiciones del plasma, varían poco entre toma y toma.
- El montaje experimental en una configuración diferente a 90° ofrece una alternativa para implementar la técnica LIBS, con el fin de observar el fondo que surge en las primeras etapas de formación del plasma, y esto se logró cuando se utilizó el modo normal.

- Cuando se utiliza el espectrómetro HR4000 en la técnica LIBS, no se puede garantizar una correcta sincronización.

## RECOMENDACIONES

---

- Realizar pruebas que permitan utilizar el equipo en la determinación de rendimientos cuánticos de fluorescencia de sistemas moleculares.
- Ampliar la base de datos, de tal forma que al realizar el análisis cualitativo se pueda involucrar las líneas espectrales de menor intensidad.

# ANEXOS

---

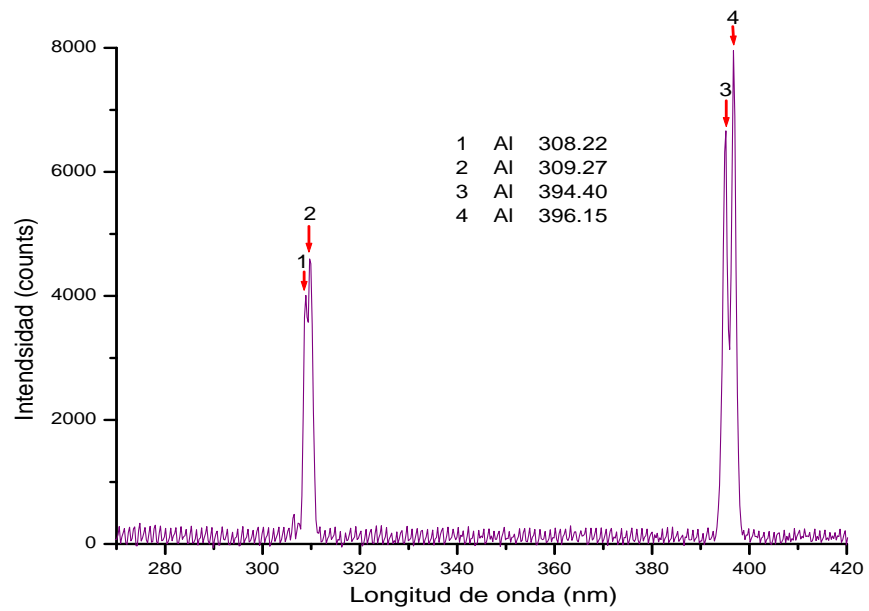


Figura 24: *Espectro LIBS del Aluminio*

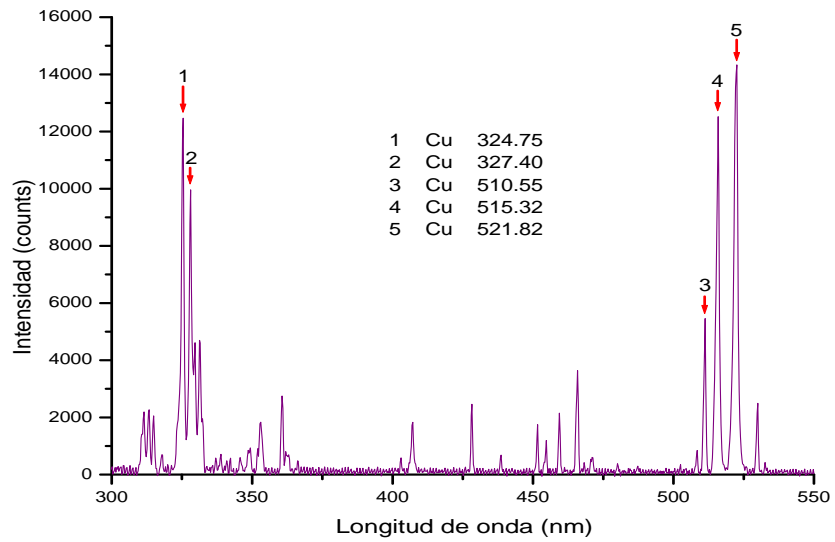


Figura 25: *Espectro LIBS del Cobre*

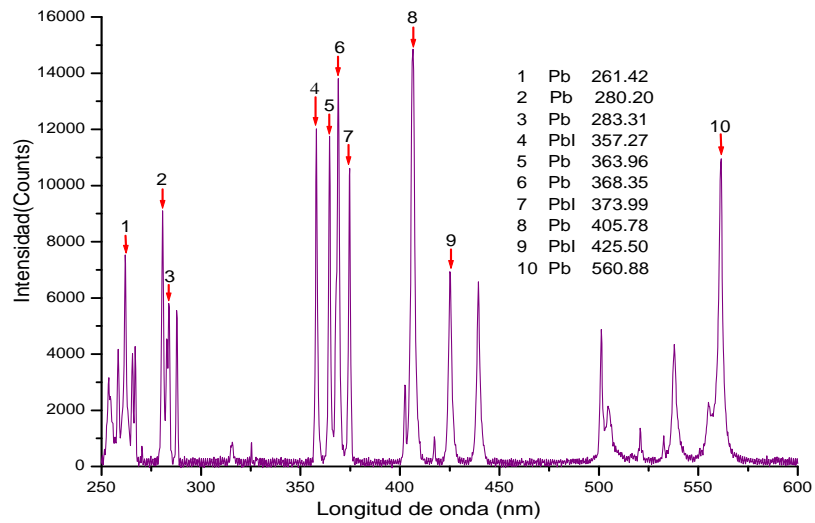


Figura 26: *Espectro LIBS del Plomo*

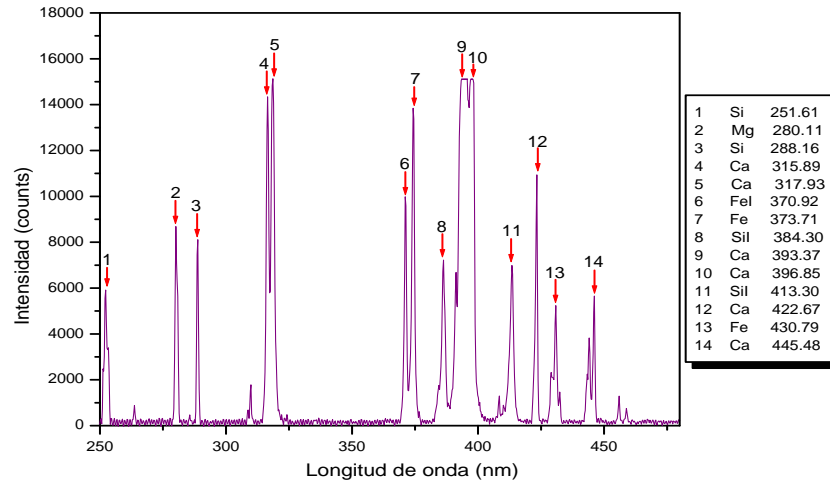


Figura 27: *Espectro LIBS del Vidrio*

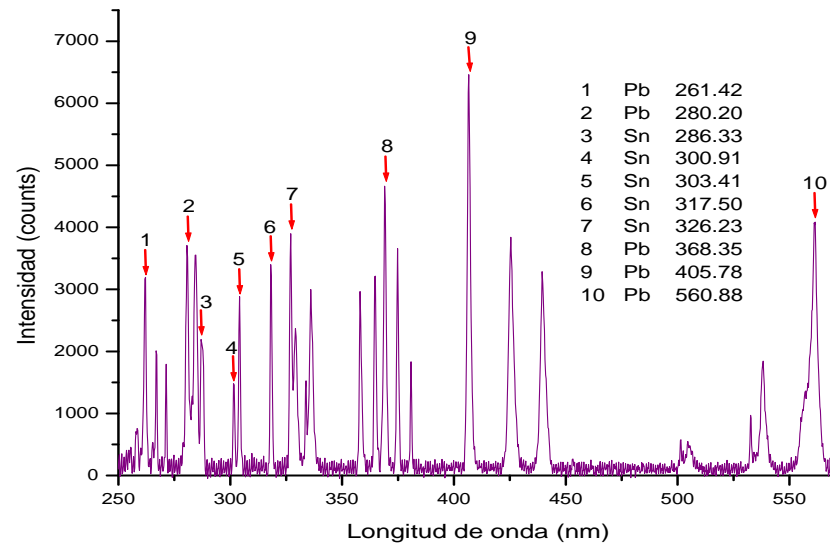


Figura 28: *Espectro LIBS de Sn-Pb*

## REFERENCIAS

---

- [1] B.C. Castle, K. Talabardon, B. W. Smith, J.D. Winefordner. "Variables influencing the precision of Laser Induced Breakdown Spectroscopy measurements". *Appl. Spectros.* (1998), **52**(5), 649-657.
- [2] R. Noll, H. Bette, A. Brysh, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, V. Sturm. " Laser Induced Breakdown Spectrometry - application for production control and quality assurance in the steel industry". *Spectrochim. Acta Part B* (2001), **56**, 637-649.
- [3] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzichino. "Laser Induced Breakdown Spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks- application on multy-layered ceramics and cooper based alloys". *Spectrochimica, Acta B* (2002), **57**, 1219-1234.
- [4] L. St-Onge, E. Kwong , M. Sabsabi and E.B. Vadas. "Quantitative analyses of pharmaceutical products by Laser Induced Breakdown Spectroscopy". *Spectrochimica Atomic Spectroscopy, Acta Part B* (2002), **57**, 1131-1140.
- [5] A. Jurado-Lopez, M.D. Luque de Castro. "Laser Induced Breakdown Spectrometry in the jewellery industry. Part I. Determination of the layer thickness and composition of gold-plated pieces". *J. Anal. At. Spectrom.* (2002), **17**, 544-547.
- [6] M.F. Bustamante, C.A. Rinaldi, J.C. Ferrero. "Laser Induced Breakdown Spectroscopy characterization of Ca in a soil depth profile". *Spectrochimica Atomic Spectroscopy, Acta Part B* (2002), **57**, 303-309.
- [7] B. Sallé, D. A. Cremes, S. Maurice, R. C. Wiens, P. Fichet. "Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off Laser Induced Breakdown Spectroscopy analyses of geological samples on Mars missions". *Spectrochimica. Acta Part B* (2005), **60**, 805-815.
- [8] L. Niu, H-Hyun Cho, K. Song, H. Cha, Y. Kim, Y-Ill Lee. "Direct Determination of Strontium in Marine Algae Samples by Laser Induced Breakdown Spectrometry". *Appl. Spectros.* (2002), **56**(11).
- [9] Morcillo Rubio, J. y otros. "Espectroscopía. Estructura y espectros atómicos". Madrid: Editorial Alhambra, 1972.

- [10] D. Padilla. “Diseño e implementación de un sistema de observación axial para una antorcha de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP)”. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, (2001).
- [11] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman. “Principios de análisis instrumental”. Mc Graw Hill, Quinta Edición, 2001.
- [12] Zaidel, Ostravskaya, Ostrovski. “Técnica y Práctica De Espectroscopía”. Editorial Mir. Moscú (1976).
- [13] E. MEJÍA “Implementación de un método analítico por Espectroscopía de Emisión utilizando una línea de fotodiodos como detector en el análisis de metales en carbones colombianos”. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, (1994).
- [14] Ortiz H, Blanco F, “Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS y LA-ICP-AES”. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, (2005)
- [15] R. Serway, R. Beichner. “Física para ciencia e ingeniería”. Mc Graw Hill, Quinta edición. México (2001).
- [16] K. Song, Y. Lee, J. Sneddon, “Recent Developments in Instrumentation for Laser Induced Breakdown Spectroscopy”. *Appl. Spectros. Reviews* (2002), **37**(1), 89-117.
- [17] [http : //en.wikipedia.org/wiki/Laser\\_induced\\_breakdown\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_induced_breakdown_spectroscopy)
- [18] Candela Jaimes Erika M. “caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS)”. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2005.
- [19] M. Kompitsas, F.R. Kalantzopoulou, I. Bassiotis, A. Diamantopoulou. “Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIPS) as an efficient method for elemental analysis of environmental samples”. *EARSeLproceedings*(1), (2000).
- [20] A. K. Rai, H. Zhang, F. Yueh, J. Singh, A. Weisburg. “Parametric study of a fiber-optic Laser Induced Breakdown Spectroscopy probe for analysis of aluminum alloys”. *Spectrochimica, Acta part B*, (2001), **56**, 2371-2383.
- [21] S. Palanco, J. J. Laserna. “Full automation of a Laser Induced Breakdown Spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities”. *J. Anal. At. Spectrom.* (2000), **15**, 1321 - 1327.
- [22] K. Loeba, A. Uhl and H.Lucht. “Microanalysis of tool steel and glass with Laser Induced Breakdown Spectroscopy”. *Appl. Optics* (2003), **42**(30), 6166-6173.
- [23] M. Sabsabi, L. St-Onge, V. Detalle J.M. Lucas. “Laser Induced Breakdown Spectroscopy: A new tool for process control”. Comunicación interna.

- [24] F. Y. Yueh, R.C. Sharma, J. P. Singh, H. Zhang. "Evaluation of the potential of Laser Induced Breakdown Spectroscopy for detection of trace element in liquid". *J. Air & Waste Manage. Assoc.* (2002), **52**, 1307-1315.
- [25] R. E. Russo. "Laser Ablation". *Appl. Spectros.* (1995), **49**, 14A - 28A.
- [26] J. Vadillo, J.Laserna. "Laser Induced Plasma Spectrometry: truly a surface analytical tool". *Spectrochimica, Acta Part B*, (2004), **59**, 147-161.
- [27] Ocean Optics, Installation and Operation Manual for HR4000 Spectrometer. Halma Group Company, 2004
- [28] R. Tocci, "Sistemas Digitales, Principios y Aplicaciones". Sexta Edición, México, 1996.
- [29] T. Floyd, "Fundamentos de sistemas digitales". Prentice-Hall, 2000.
- [30] User's Manual for Quanta - Ray INDI pulsed Nd: YAG laser, Spectra- Physics, 2001.
- [31] Zaidel, "Table of spectral lines". Editorial Mir. Moscú (1976).
- [32] [http : //physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [33] S. Cornelius, J.Hurlbut, K. Cornelis, "Manual de Minerología de Dana". Tercera Edición, Editorial Reverté.