

**ANALISIS DE ELEMENTOS EN CARBONES COLOMBIANOS  
POR LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)  
Y LA-ICP-AES (LASER ABLATION-INDUCTIVELY COUPLED PLASMA  
ATOMIC EMISION SPECTROSCOPY)**

**HARRY ORTIZ PRADA  
FREDDY ANDRES BLANCO RIOS**

Bucaramanga  
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Química  
2005

**ANALISIS DE ELEMENTOS EN CARBONES COLOMBIANOS  
POR LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)  
Y LA-ICP-AES (LASER ABLATION-INDUCTIVELY COUPLED PLASMA  
ATOMIC EMISION SPECTROSCOPY)**

**HARRY ORTIZ PRADA  
FREDDY ANDRES BLANCO RIOS**

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

Director:  
ORLANDO AYA RAMÍREZ  
Dr. Rer. Nat.

Bucaramanga  
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Química  
2005

## **AGRADECIMIENTOS**

### **Freddy Andrés Blanco:**

Agradezco a mi madre Fanny Rios Campos porque siempre a estado apoyándome incondicionalmente con amor, sacrificio y mucha paciencia; a ella doy infinitas gracias por lo que soy; a mis hermanos Fanny Constanza y Giovanni Alexander por ser espejos que reflejan valores y virtudes inculcados por mi madre.

A mi esposa Laura Smith Moreno a quien amo; quien me a dado una nueva luz a mi vida: mi hija Sofia Isabella por ser el motor de mi vida

A mis tías y a mi tío Urbano. A mi nona Isabel por sus oraciones.

Al Dr. Ret. Nat. Orlando Aya-Ramírez, por ser el eje central de este proyecto, quien contribuyó no solo en formarme en un investigador sino un mejor ser humano.

Al Profesor Rafael Cabanzo Hernández, por su empuje, sacrificio y por ser un excelente maestro.

Al Dr. Enrique Mejía Ospino por sus consejos y por ser un excelente ser humano con una vocación innata para enseñar y corregir.

A Diana Padilla por se una gran compañera y amiga por su espíritu de colaboración; voy a extrañar sus consejos.

A mi amigo y compañero Harry Ortiz Prada porque a pesar de las dificultades que se nos han presentado en el proyecto, siempre con la cabeza en alto buscamos soluciones como un equipo, colaborándonos. Admiro que es un gran ser humano.

## **Harry Ortiz Prada:**

Agradezco a mi familia por constituir el receptor principal de todo lo que quiero ser, por darme todo y por ser inspiración:

A mi padre **Angel Ortiz** por dejarme ser y entender mi felicidad; a mi madre **Leonor Prada** por tolerar mi indiferencia a lo común y por aprender a querer lo que siempre quise. A mi hermana **Linda Johanna Ortiz** por compartir mi amor más grande: “el conocimiento”.

A mis abuelas, tíos y tías por su apoyo físico y moral, y por hacerme ver que mi manera era la mejor.

Para meu irmão e camarada **Nelson Rodríguez** y su familia por ser el mejor refugio de mi mismo; a él y a mi amigo **Edwin Buitrago** por no permitir que me perdiera dentro de la cotidianidad.

A todos los que han sido hogar cuando este se alejó de mi.

Al Dr. Ret. Nat. **Orlando Aya-Ramírez**, por ser el pilar central de este proyecto, por no dejar que me convirtiera en investigador impulsivo.

Al Profesor **Rafael Cabanzo Hernández**, por ser compañero en cada experimento, por ser maestro, ejemplo y científico de admirar.

Al Dr. **Enrique Mejía Ospino** por sus consejos e invaluable empuje para terminar este largo camino.

A nuestra compañera y amiga **Diana Padilla** por su gran apoyo en la realización de este proyecto, por no permitir que perdiera mis defectos y desorden.

A todos los integrantes de la escuela de química por formarme y tolerarme.

A todos aquellos que pusieron o quitaron dificultades, por formar parte de este proceso.

A mi compañero de proyecto y camino **Freddy Andrés Blanco** por ser el complemento profesional sin el cual jamás hubiese podido terminar este proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

	Página
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	17
<b>2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN</b>	18
2.1. OBJETIVO GENERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
<b>3. CONCEPTOS GENERALES</b>	19
3.1. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN LÁSER Y LA MATERIA	19
3.1.1. Ablación Láser	19
3.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA	22
3.3. ANÁLISIS CUALITATIVO	23
3.4. ANÁLISIS CUANTITATIVO	24
3.4.1. Límites de detección	25
3.5. EL PLASMA COMO FUENTE DE EXCITACIÓN	27
3.5.1. Características Generales	27
3.5.1.1. Estado Estacionario del plasma	27
3.5.1.2. Equilibrio Termodinámico Local	28
3.5.2. Plasma generado por acoplamiento inductivo de radio frecuencia (ICP).	29

3.5.3. Plasma generado por ablación láser	32
3.6. El CARBON	34
3.6.1. Generalidades	34
3.6.2. Clasificación del carbón	35
3.6.2.1. El rango	35
3.6.3. Tipo de Carbón	37
3.6.3.1. Procesos de Transformación del Carbón	37
3.6.4. Determinación de Elementos en los Productos de Combustión del Carbón.	38
3.6.4.1. Smoke (humo, vapores gaseosos).	39
3.6.4.2. Cenizas De Fondo Y Cenizas Volátiles.	39
<b>4. DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE LOS SISTEMAS ESPECTROSCÓPICOS LIBS Y LA-ICP-AES</b>	<b>41</b>
4.1. DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS PARA LA OBTENCIÓN DE MUESTRAS	41
4.2. DISEÑO DE LA CELDA DE ABLACIÓN	44
4.3. IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS EN ATMÓSFERA DE AIRE	46
4.4. IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LA-ICP-AES Y OBSERVACIÓN SIMULTÁNEA DE ESPECTROS LIBS (EN ATMÓSFERA DE ARGÓN) Y LA-ICP-AES.	49
4.5. EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	<b>53</b>

<b>5. RESULTADOS</b>	<b>53</b>
<b>5.1. CURVAS DE CALIBRACIÓN</b>	<b>54</b>
<b>5.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO</b>	<b>67</b>
<b>5.3. EVALUACIÓN DE LA REPETIBILIDAD</b>	<b>71</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>74</b>
<b>7. RECOMENDACIONES</b>	<b>76</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>70</b>
<b>9. ANEXO 1. ESPECTROS REGISTRADOS DEL ESTÁNDAR NIST SRM 1632b</b>	<b>80</b>

## TABLA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Esquema de los diferentes mecanismos de interacción y sus interacciones	21
Figura 2. Esquema de la antorcha del sistema ICP	30
Figura 3. Esquema de la antorcha ICP y las diferentes zonas dentro del plasma.	31
Figura 4. Troquel diseñado para la fabricación de pastillas de carbón	42
Figura 5. Broca extractora diseñada	43
Figura 6. Diseño de un soporte para maquinado de cristales de carbón.	44
Figura 7. Diseño de la celda de ablación	45
Figura 8. Fotografías del montaje de la celda de Ablación	45
Figura 9. Esquema del montaje experimental usado para la técnica LIBS.	46
Figura 10. Esquema del montaje experimental modificado para la aplicación simultánea de las técnicas LIBS y LA-ICP-AES.	50
Figura 11. Curva de calibración para el magnesio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire.	56
Figura 12. Curva de calibración del silicio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	56
Figura 13. Curva de calibración del aluminio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	57
Figura 14. Curva de calibración del titanio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	57
Figura 15. Curva de calibración del calcio, obtenida por la	58

	técnica LIBS en atmósfera de aire	
Figura 16.	Curva de calibración del estroncio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	58
Figura 17.	Curva de calibración del sodio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	59
Figura 18.	Curva de calibración del potasio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	59
Figura 19.	Curva de calibración del magnesio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultanea.	60
Figura 20.	Curva de calibración del magnesio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultanea	60
Figura 21.	Curva de calibración del silicio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultanea.	61
Figura 22.	Curva de calibración del silicio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultanea	61
Figura 23.	Curva de calibración del aluminio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultanea.	62
Figura 24.	Curva de calibración del aluminio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultanea	62
Figura 25.	Curva de calibración del titanio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultanea.	63
Figura 26.	Curva de calibración del titanio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el	63

	procedimiento de adquisición simultanea	
Figura 27.	Curva de calibración del calcio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultanea.	64
Figura 28.	Curva de calibración del calcio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultanea	64
Figura 29.	Curva de calibración del estroncio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultanea.	65
Figura 30.	Curva de calibración del estroncio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultanea	65
Figura 31.	Curva de calibración del sodio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultanea.	66
Figura 32.	Curva de calibración del sodio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultanea	66

## FIGURAS EN ANEXOS

Figura A.1.	Ventana 790 líneas de potasio (LIBS en atmósfera de aire)	80
Figura A.2.	Ventana 602 líneas de sodio (LIBS en atmósfera de argón)	80
Figura A.3.	Ventana 602 líneas de sodio (LA-ICP-AES, espectro suma)	81
Figura A.4.	Ventana 602 líneas de sodio (LA-ICP-AES, espectro resta)	81
Figura A.5.	Ventana 438 línea de estroncio y calcio (LIBS en atmósfera de argón)	82
Figura A.6.	Ventana 438 línea de estroncio y calcio (LA-ICP-AES, espectro resta)	82
Figura A.7.	Ventana 396 líneas de calcio y aluminio LIBS en atmósfera de argón)	83
Figura A.8.	Ventana 396 líneas de calcio y aluminio (LA-ICP-AES, espectro resta)	83
Figura A.9.	Ventana 326 líneas de aluminio y titanio (LIBS en atmósfera de argón).	84
Figura A.10.	Ventana 326 líneas de aluminio y titanio (LA-ICP-AES, espectro suma).	84
Figura A.11.	Ventana 290 líneas de magnesio y silicio (LIBS en atmósfera de argón).	85
Figura A.12.	Ventana 290 líneas de magnesio y silicio (LA-ICP-AES, espectro suma).	85

## LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Rango del carbón	36
Tabla 2. Fuentes de elementos de minerales mayoritarios que afectan la combustión	40
Tabla 3. Ventanas escogidas y elementos correspondientes	48
Tabla 4. Concentración de los elementos en los patrones preparados para la calibración de la técnica LIBS en atmósfera de aire (estándar NIST SRM 1633b en grafito UNION CARBIDE National™).	48
Tabla 5. Concentración de los elementos en los patrones preparados para la calibración de la técnica de adquisición simultánea (estándar NIST SRM 1633b en grafito UNION CARBIDE National™).	52
Tabla 6. Análisis cuantitativo de muestras de carbones colombianos y estándares certificados NIST, utilizando la técnica LIBS en atmósfera de aire.	68
Tabla 7. Análisis cuantitativo de muestras de carbones colombianos y estándares certificados NIST, utilizando observación simultánea LIBS en atmósfera de argón y LA-ICP-AES.	69
Tabla 8. Resultados obtenidos por diferentes técnicas de análisis elemental para varias muestras de carbones colombianos.	70
Tabla 9. Valores de intensidad en la técnica LIBS en atmósfera de argón para la línea de Calcio ( $\lambda=393,37$ nm) y su promedio.	72

Tabla 10.	Suma de la Intensidad de los frames 4 a 10 de la línea de Calcio ( $\lambda=393,37$ nm) en la técnica LA-ICP AES para tres tomas diferentes y su promedio.	72
Tabla 11.	Suma de la Intensidad de los frames 4 a 10 de la línea de Calcio ( $\lambda=393,37$ nm) en la técnica LA-ICP-AES para ocho tomas diferentes y su promedio; para una nueva muestra de carbón Cucunubá en forma de cristal.	73

**LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY) AND  
LA-ICP-AES (LASER ABLATION-INDUCTIVELY COUPLED PLASMA  
ATOMIC EMISION SPECTROSCOPY) FOR ELEMENTAL  
ANALYSIS OF COLOMBIAN COALS \***

**ABSTRACT**

A experimental assembly that allow to use Laser Ablation (LA) as method to direct sampling of solid materials and immediate spectroscopical observation are implemented: plasma generated over the sample during ablation porcess: "Laser Induced Breakdown Spectroscopy" (LIBS). Also transporting the sampled material to an ICP torch and subsecuent spectral observation: "Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy" (LA-ICP-AES).

We develop two procedures to obtain homogeneous sample surface, which guarantees sampling repeatability: pressed pellets of coal powder and mechanical cutting of fragments of coal. Also we built an laser ablation chamber that allow to rotate and logitudinal drive to arradiate over diferents points of the samples. Three quartz windows and points to circulate carrier gas were aded to the chamber. Calibration curves for Mg, Si, Al, Ti, Ca, Sr, Na and K were obtained employing standard preparation by sucesive dillution of certified NIST SRM 1633b standard (fly ash).

LIBS spectrum are adquired by the acumulation of spectral signal of many laser impacts. On next experiment LIBS and LA-ICP-AES spectrum are obtained simultaneously by targeting samples for 2 seconds and register signal LIBS signal and ICP signal over sequentials exposure up to 17 ICP frames. Quantitative determination of trace metals on colombian coals and certified NIST SRM 1632b y 1635 standars are carried by the techniques above. Figures with six spectral windows as well as calibration curves for all interest elements are included.

---

\* Thesis work

**ANALISIS DE ELEMENTOS EN CARBONES COLOMBIANOS  
POR LIBS (LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)  
Y LA-ICP-AES (LASER ABLATION-INDUCTIVELY COUPLED PLASMA  
ATOMIC EMISION SPECTROSCOPY)\***

**RESUMEN**

Se implementa un montaje experimental que permite usar la ablación láser (LA) como método de muestreo directo para observación espectroscópica inmediata de materiales sólidos: Plasma generado sobre la superficie de la muestra durante el proceso de ablación: “Espectroscopía de Plasma Generado por Láser” (LIBS). Así como el transporte del material extraído hacia la antorcha de un sistema ICP: “Ablación Láser para Plasma generado por Acoplamiento Inductivo y Observación por Espectroscopía de Emisión Atómica” (LA-ICP-AES).

Desarrollamos dos procedimientos para obtener muestras con superficie uniforme que garantice la repetibilidad del muestreo: Pastillas de polvo de carbón y corte mecánico de fragmentos de este. Se construye una cámara de ablación láser que permite la irradiación sobre diferentes puntos de las muestras al desplazarse longitudinalmente y rotar. Se añaden puntos para circulación de gas y ventanas de cuarzo. Se preparan curvas de calibración para Mg, Si, Al, Ti, Ca, Sr, Na y K por diluciones sucesivas del estándar certificado NIST SRM 1633b (ceniza volátil).

El espectro LIBS es adquirido por la acumulación de la señal espectral de varios impactos láser. En el siguiente experimento, los espectros LIBS y LA-ICP-AES son obtenidos simultáneamente al bombardear las muestras por 2 segundos (señal LIBS); e inmediata exposición secuencial hasta adquirir 17 espectros ICP. Con estas técnicas se realiza la determinación cuantitativa de metales a nivel de traza en carbones colombianos y estándares certificados NIST SRM 1632b y 1635. Se incluyen figuras de seis ventanas espectrales y curvas de calibración para los elementos de interés.

---

\* Tesis de grado

## 1. INTRODUCCIÓN

Como respuesta a las limitaciones y problemas que suponen las técnicas de análisis espectroscópico que utilizan introducción de muestras en estado líquido, el laboratorio de espectroscopia atómico-molecular (LEAM), está implementando métodos de introducción directa de muestras sólidas a los sistemas espectroscópicos.

Con anterioridad se ha desarrollado el análisis multielemental de trazas de metales en el carbón [1](#), [2](#) ; en estos procedimientos, las muestras deben ser sometidas a un proceso de calcinación, digestión y disolución, los cuales implican pérdidas y contaminación limitando la sensibilidad y precisión del análisis.

Para evitar estos problemas se ha introducido la técnica: ablación láser como método de muestreo directo del material que se desea analizar. Este procedimiento permite la implementación de dos técnicas: Laser induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) y Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (LA-ICP-AES).

Estas técnicas permiten reducir el tiempo de preparación previa de la muestra, evitar la contaminación inherente a los procesos de calcinación, digestión ácida y demás procedimientos de preparación de muestras usadas para el análisis en la industria del carbón [3-5](#).

Los principios aplicados en las técnicas mencionadas comprenden los conceptos de la espectroscopia de emisión, del plasma como medio de excitación, la naturaleza y características de la muestra analizada (carbón) y la interacción de la radiación láser y la materia.

## **2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

### **2.1 Objetivo General**

Implementar técnicas de análisis espectroscópico en fase sólida de carbones colombianos basado en muestreo láser, con mínima manipulación de la muestra, por medio de las técnicas LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) y LA-ICP-AES (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy).

### **2.2 Objetivos Específicos**

Desarrollar procedimientos apropiados para la preparación de muestras de carbones con superficies homogéneas que impliquen mínima manipulación y procesamiento de estas.

Contribuir al desarrollo de un método de análisis elemental en Carbones Colombianos por muestreo directo en fase sólida (Cristales y muestras pulverizadas) utilizando Ablación Láser Acoplado a Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma generado por Acoplamiento Inductivo (LA-ICP-AES) y espectroscopia de emisión en plasma inducida por láser (LIBS).

Efectuar una comparación de las técnicas LA-ICP-AES y LIBS, así como de los resultados obtenidos a partir de los mismos.

### 3. CONCEPTOS GENERALES

#### 3.1. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN LÁSER Y LA MATERIA.

##### 3.1.1. Ablación Láser

Generalmente se considera que la “era láser” se inició con la publicación de T. H. Maiman (Nature **187**, 493, 1960), en la cual se presentaba el primer “máser óptico” <sup>6</sup>: un láser de rubí que se constituye en el primer dispositivo láser construido.

Los mecanismos de interacción entre la radiación láser y la materia dependen de los parámetros del haz y de las propiedades físicas y químicas del material, parámetros tales como: intensidad, longitud de onda, coherencia espacial y temporal, ángulo de incidencia y tiempo de duración del pulso. El material es caracterizado por su composición química y microestructura (arreglo de átomos y moléculas dentro del material), factores que influyen la absorción de la radiación incidente.

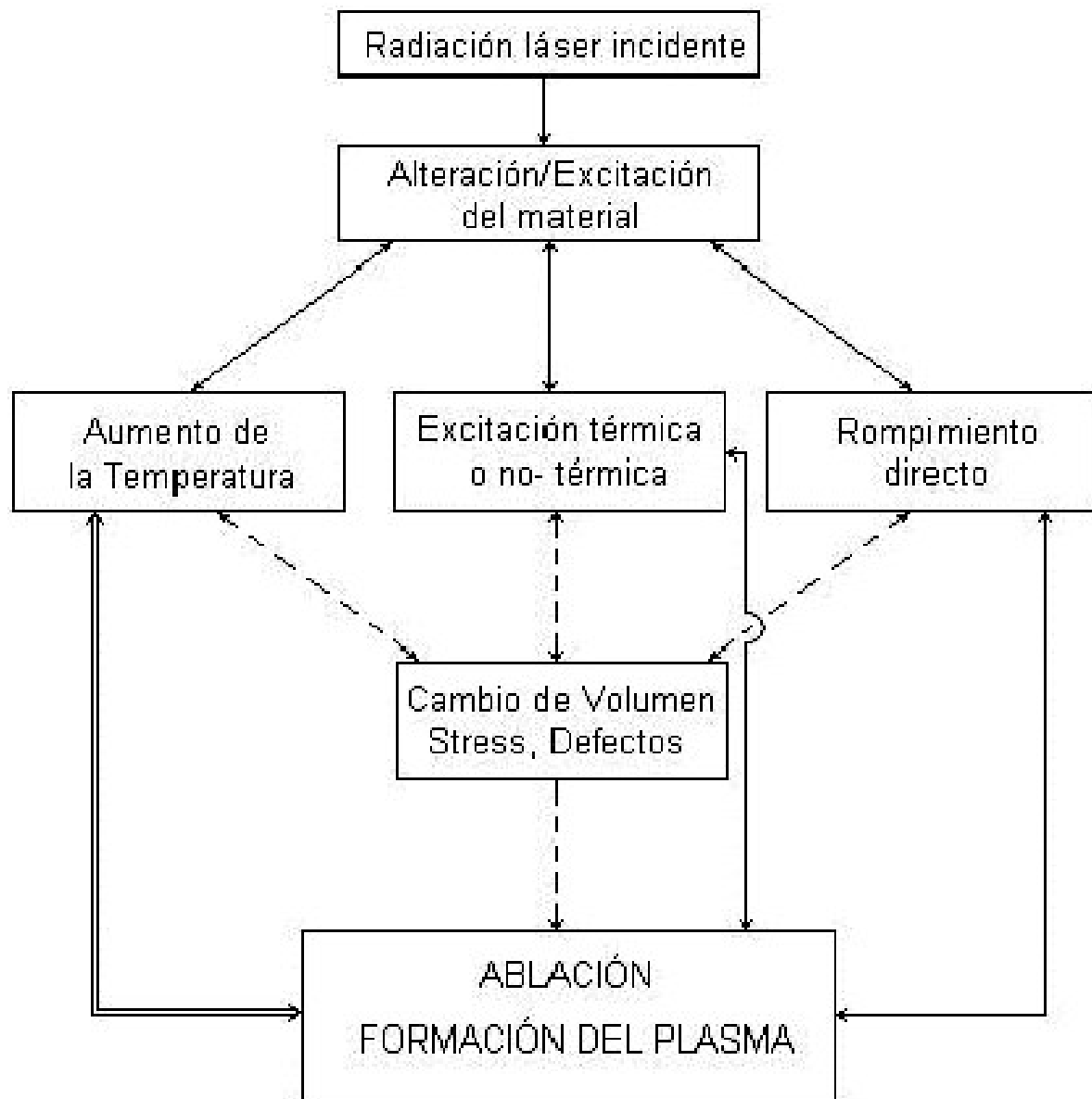
La interacción de un haz láser con una muestra, con el fin de obtener información acerca de su composición elemental, se puede resumir de la siguiente manera <sup>7</sup>: Una muestra es puesta dentro de una cámara para ablación; la radiación de un láser de alta potencia es focalizada en una región seleccionada de la superficie de la muestra; allí la superficie del material es calentada instantáneamente más allá de su temperatura de vaporización, la cual es superada dentro de una fracción del tiempo de duración del pulso láser. Antes que la capa superficial pueda evaporarse, el material subyacente alcanza su temperatura de vaporización, entonces la presión aumentan más allá de sus valores críticos haciendo que la superficie explote <sup>8</sup>; dicho de otra manera, la absorción de la energía del pulso

láser por parte del material se lleva a cabo en un tiempo menor a aquel que sería necesario para que el material y el entorno que lo rodea disipen la energía entregada, entonces esta energía hace que el material sea expulsado de la superficie de la muestra lo cual es seguido por procesos de disociación, excitación, ionización que conducen a la formación de un plasma que se expande en forma supersónica <sup>9</sup>.

Los mecanismos de la ablación láser causada por pulsos con una duración del orden de los nanosegundos deben ser analizados en base a modelos fotofísicos, fotoquímicos, mecánicos y térmicos. Dado que cada uno intenta describir el fenómeno tratándolo como un evento con un mecanismo único dominante, la descripción que se puede lograr con cada uno de estos es aplicable a un material en particular y con un estrecho rango de condiciones experimentales. De esta manera, una descripción general requiere la consideración simultánea de diferentes mecanismos de interacción y el acoplamiento entre ellos.

Se puede considerar que el fenómeno ocurre de la manera como se indica en la figura 1 <sup>10</sup>: primero ocurre la entrega de la energía por parte de la radiación incidente, posteriormente el material sufre una alteración debido a la energía absorbida, lo cual nos lleva a la posibilidad de que ocurran varios mecanismos como son el aumento de temperatura, excitación térmica y no térmica y rompimiento directo de la estructura.

Estos sucesos inducen cambios de volumen, stress (degradación de material por movimientos oscilatorios, en este caso aumento y disminución del volumen) y defectos en el material, factores que combinados conducen finalmente a que se produzca la ablación y formación del plasma.



**Figura 1.** Esquema de los diferentes mecanismos de interacción involucrados la ablación láser y generación del plasma.

Sin embargo, existe otro camino desde el aumento de la temperatura hasta la ablación (flecha punteada); el cambio en la energía térmica induce cambios de volumen oscilantes, los cuales resultan en stress del material produciendo finalmente la ablación de tipo explosivo; la flecha es doble para indicar que el

stress del material también cambia las propiedades ópticas de este, afectando la interacción con el haz láser.

Si la absorción de energía es bastante alta, puede ocurrir el rompimiento directo de la estructura del material, como consecuencia, átomos, moléculas, clusters o fragmentos son expulsados de la superficie.

Alternativamente, puede ocurrir la disociación de enlaces por medios fotoquímicos lo cual induce defectos en el material y posteriormente el stress de este, provocando la ablación mecánica. Ambas vías pueden ocurrir sin cambios en la temperatura del material, por esto podemos llamar a estos mecanismos “ablación fotoquímica”.

“La ablación fotofísica” hace alusión a los procesos donde concurren mecanismos térmicos y no térmicos. Como ejemplo se puede pensar en un sistema en el cual el tiempo de vida de las especies excitadas o el tiempo de rompimiento de un enlace es tan largo como para que ocurra la expulsión sin que el total de la energía de excitación sea disipada en calor. Este es el caso intermedio entre los dos mencionados anteriormente, los cuales pueden ser considerados casos de frontera.

### **3.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA.**

La espectroscopía de emisión atómica utiliza la selección de señales espectrales emitidas por átomos (o moléculas) de un sistema, obtenidas en un proceso de excitación-deexcitación.

Un espectro es una distribución de la intensidad de la radiación en función de una magnitud característica como la longitud de onda o la energía. La forma como se realiza la medida de dicha intensidad y los niveles de energía deducidos de estas

constituyen la práctica de la espectroscopia <sup>15</sup>. Las transiciones energéticas por las cuales se emiten fotones en las regiones ultravioleta (UV) y visible (VIS) del espectro electromagnético, son estudiadas principalmente por la espectroscopia de emisión atómica <sup>16</sup>.

El sistema a través del cual se obtiene y registra la información espectral es el espectrógrafo, el cual consiste en un sistema óptico para recolectar, dirigir y enfocar la radiación hacia la hendidura de entrada; un sistema de dispersión que se encarga de separar las diferentes componentes espectrales (frecuencia o longitud de onda) y un detector para registrar las señales espectrales. El espectrógrafo utilizado se describe en la sección 4.3.

### **3.3. ANÁLISIS CUALITATIVO.**

En espectroscopia de emisión atómica, la identificación de un elemento por medio de las líneas analíticas características de este se conoce como análisis cualitativo.

Cada elemento posee un espectro único <sup>17</sup>, 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 sus líneas características, con las líneas de un patrón de calibración de longitudes de onda, que normalmente es el espectro del Hierro.

Estas líneas son el registro de la radiación, con longitud de onda y frecuencia características correspondientes a las transiciones entre estados energéticos de un sistema.

Si consideramos una población de átomos, que se hallan en el estado de energía  $E_p$ , y que posteriormente se excita para que algunos átomos de esta población

pasen al estado  $E_q$ , con  $E_p < E_q$ , la radiación emitida en el siguiente proceso de deexcitación, estará dada por:

$$\hbar\nu_{qp} = E_q - E_p \quad (1).$$

Donde  $\hbar$  es la constante de Planck y  $\nu_{qp}$  es la frecuencia característica de la transición  $q \rightarrow p$ .

A menudo se encuentra que una línea analítica está sobrepuesta a una o varias líneas de otros elementos; cuando esto ocurre se dice que hay "interferencia" (o solapamiento) entre estas líneas y no se puede identificar inequívocamente el o los elementos a los cuales pertenecen estas líneas. Este problema se solventa utilizando líneas analíticas que se encuentren libres de interferencia o utilizando el instrumental adecuado para aumentar la resolución (capacidad para diferenciar dos longitudes de onda cercanas).

### 3.4. ANALISIS CUANTITATIVO.

Para lograr la determinación de la cantidad de una sustancia en la muestra bajo estudio se efectúa el análisis cuantitativo; este se basa en la relación de proporcionalidad enunciada por Slavin <sup>14</sup>, entre la intensidad ( $I$ ) de una línea espectroscópica y la cantidad de átomos que la emiten ( $N$ ):

$$I = f(N)$$

Esta relación se puede expresar por medio de la ecuación de Scheibe-Lomakin:

$$I = KC^n \quad (2).$$

Donde  $K$  es una constante de proporcionalidad y  $\eta$  que normalmente se toma como 1, expresa las desviaciones de la linealidad, las cuales son debidas generalmente a fenómenos de autoabsorción.

### 3.4.1. Límites de Detección.

Es una cantidad estadística que mide la concentración mínima de analito que puede ser detectada <sup>16</sup>. Para que un elemento pueda ser identificado la intensidad de la línea de emisión de este debe ser diferenciada de la radiación de fondo; de lo contrario, la presencia de átomos del analito no puede ser establecida de manera exacta <sup>12</sup>.

La radiación separada en el espectrógrafo consiste en señales que se originan de los átomos del analito y otras fuentes en el plasma. Para obtener la respuesta perteneciente únicamente a los átomos del analito, la señal de fondo debe estimarse y restarse al total.

La concentración "C" se evalúa por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{X_A}{S} \quad (3)$$

Donde  $X_A$  es la intensidad de la señal del analito y  $S$  es la sensibilidad, que se define como:

$$S = \frac{dX_A}{dC} \quad (4)$$

y corresponde a la pendiente de la curva de calibración.

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 definido por:

$$X_L = Z\sigma_B \quad (4)$$

Donde  $\sigma_B$  es la desviación estándar de la señal de fondo [12](#), [16](#) y Z es un valor numérico que depende de las condiciones experimentales.

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), define el límite de detección como 3 veces la desviación estándar de la señal de fondo; luego se puede escribir:

$$C_L = \frac{3\sigma_B}{S} \quad (5)$$

Los factores instrumentales que incrementan la sensibilidad sin afectar el nivel del fondo mejoran el límite de detección instrumental IDL, mientras que factores como las interferencias espectrales lo deterioran. Los límites de detección para el sistema experimental que se implementó, puede verse afectado por cada uno de los componentes instrumentales:

- Sistema ICP (frecuencia, gases, antorcha)
- Características del láser (energía, sistema de enfoque)
- Espectrógrafo (sistema óptico, detector, atmósfera en el camino óptico)
- Naturaleza de la muestra
- Tiempo de integración

### **3.5. EL PLASMA COMO FUENTE DE EXCITACIÓN.**

#### **3.5.1. Características Generales.**

Una definición de plasma es: un gas suficientemente ionizado como para que sus propiedades dependan significativamente de la ionización; el gas permanece macroscópicamente neutro, pero se convierte en un buen conductor de la electricidad.

El desempeño del plasma como fuente de excitación, ha hecho que la técnica: Plasma generado por acoplamiento inductivo de radio frecuencia (ICP) sea usada en procedimientos analíticos que están involucrados en el estado del arte del análisis espectroquímico.

Las ventajas más notables del plasma ICP como fuente de excitación son sus bajos límites de detección, alta temperatura y estabilidad, relativa ausencia de efectos matriz y linealidad que comprende varios órdenes de magnitud.

Es importante mencionar que, si el plasma ICP es generado a presión atmosférica, la introducción de una muestra es relativamente sencilla.

##### **3.5.1.1. Estado Estacionario del Plasma**

El plasma se encuentra en estado estacionario <sup>12</sup> cuando sus propiedades, medidas en una posición fija, no cambian con el tiempo. Los flujos de entrada y salida de material dentro del cono plásmico son iguales y el flujo neto de energía es también cero. El flujo neto de energía igual a cero puede ser mantenido localmente por un balance entre el calentamiento de Joule y el enfriamiento radiativo.

### 3.5.1.2. Equilibrio Termodinámico Local

Sabiendo que el plasma es un sistema no homogéneo para el cual es muy difícil conseguir condiciones de equilibrio total, se pueden tomar regiones específicas en las que se asume que las distribuciones de sus propiedades se mantienen en equilibrio, se dice que este plasma se encuentra en “equilibrio termodinámico local” <sup>22</sup>, el cual es una aproximación usada para modelar los plasmas, y se deben obtener localmente las siguientes condiciones:

- Todas las temperaturas de excitación, ionización y disociación, de todas las especies, deben ser iguales.
- La energía cinética de todas las partículas con una temperatura común, debe ser descrita por distribuciones de Maxwell sin importar la masa o la carga neta.
- Un balance detallado no es alcanzado estrictamente.
- Las velocidades de excitación-deexcitación e ionización-recombinación deben ser aproximadamente iguales, las diferencias entre las formas directas y reversa de estas velocidades representan procesos radiativos y calentamiento de Joule

### 3.5.2. Plasma generado por acoplamiento inductivo de radio frecuencia (ICP).

Cuando se inyectan electrones libres en un gas que es conducido a través de un tubo que se encuentre dentro de una bobina por la cual pasa una corriente de alta frecuencia, los rápidos cambios en el campo electromagnético inducen corrientes circulares en el gas. La resistencia al flujo de estas corrientes produce calor. Una vez se alcanza la temperatura de ionización el proceso es auto-sostenible y decimos que se ha formado un plasma generado por acoplamiento inductivo ICP el cual se forma casi instantáneamente <sup>12</sup>.

En 1965, Wendt y Fassel dirigieron una comunicación a la revista “Analytical Chemistry”, en la cual exponían el funcionamiento y ventajas de su sistema ICP de flujo laminar de argón.

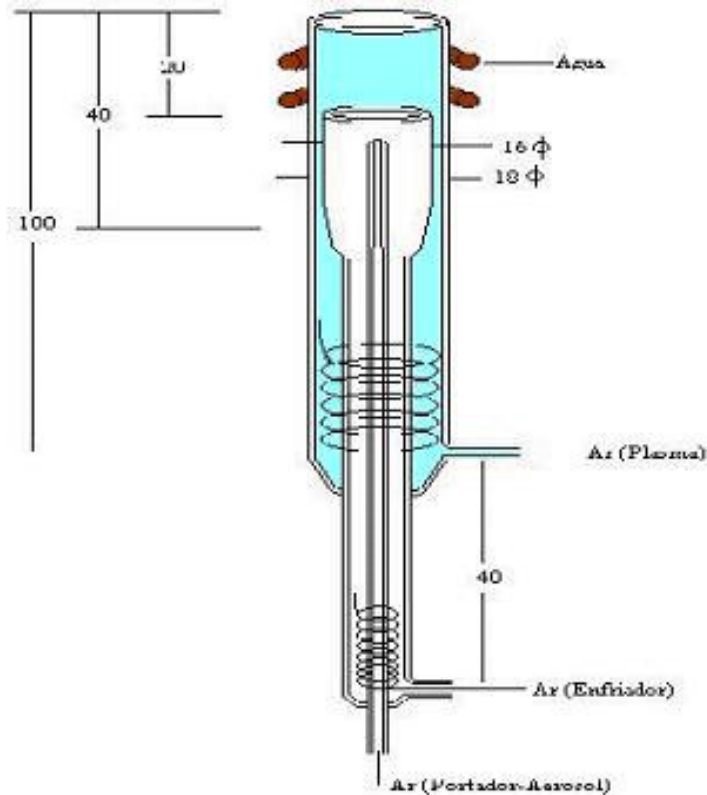
Allí se enuncian las características de las diferentes zonas del plasma comparando las diferencias entre sus espectros de emisión <sup>13</sup>; con esta información se deduce que para el sistema allí descrito, las zonas del plasma en las cuales se produce la emisión de iones y átomos están a 4,5 y 9 cm. de la base del plasma respectivamente. Las zonas de observación mencionadas corresponden a diferentes sectores del plasma, en los cuales la relación de emisión de las especies presentes en el sistema es significativamente diferente.

La antorcha del sistema ICP consiste en un sistema de tres tubos concéntricos de cuarzo, a través de los cuales fluyen el Argón y la muestra extraída por ablación. El diámetro del tubo externo es 2.5 cm, alrededor de este se encuentra la bobina de inducción de cobre, que es refrigerada con agua, y es alimentada por el generador de radiofrecuencia, que opera a 27,12 MHz, y una potencia promedio de 1,2 Kw.

El flujo de argón pasa por el tubo externo, donde es calentado rápidamente. Para iniciar el plasma, se inyectan electrones libres en el medio gaseoso a través de la chispa de una bobina Tesla. Las partículas cargadas interactúan con el campo variable, esto hace que las partículas sean aceleradas en trayectorias circulares cerradas dentro de la antorcha; la fuerza y la dirección del campo son variables con el tiempo, lo que hace que los electrones sean acelerados en cada ciclo. Las colisiones de estos electrones previamente “calentados” con los átomos de Argón, resultan en la ionización del gas, junto con el aumento de la temperatura del sistema (Figura 2) <sup>12</sup>.

Para el plasma de argón, se ha reportado una temperatura del orden de 10000 K, esto obliga al aislamiento térmico de la antorcha. Por el tubo intermedio se inyecta

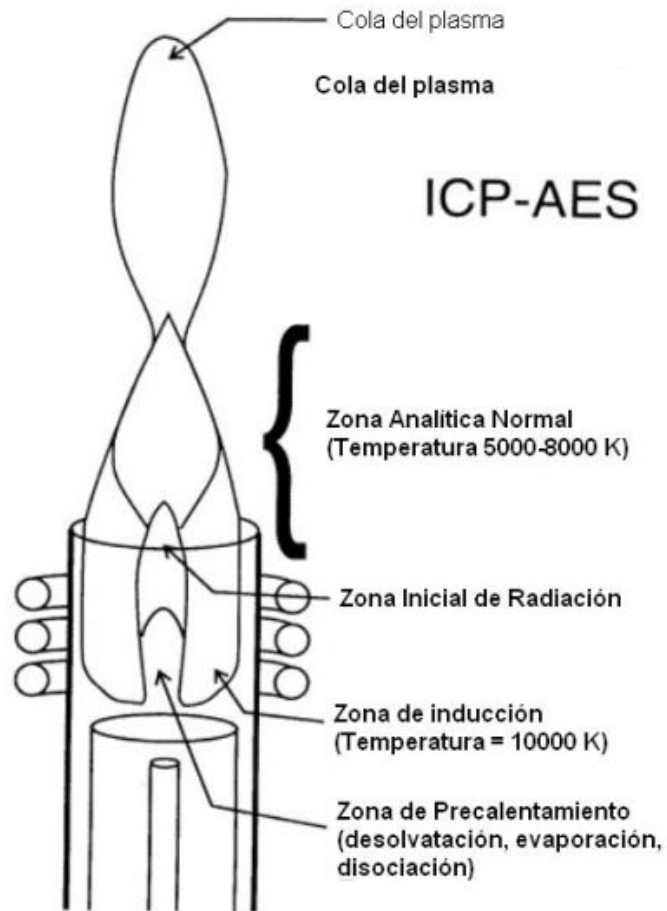
un flujo auxiliar de argón, el cual ayuda a dar forma al cilindro de plasma, arrastra a su interior la muestra, y en parte colabora con el aislamiento térmico de la antorcha.



**Figura 2.** Esquema de la antorcha del sistema ICP.

Cuando la muestra es introducida en la antorcha es sometida a una secuencia de procesos elementales que se pueden resumir así: Calentamiento-Evaporación-Disociación-Atomización-Excitación-Ionización; el orden y tiempo de duración de cada uno de estos procesos depende de las características de trabajo del plasma y la velocidad de transporte de la muestra.

En general, la eficiencia de estos procesos crece con el tiempo de permanencia de la muestra dentro del plasma, y por tanto, mejora a menor velocidad. Los procesos se superponen temporal y espacialmente.



**Figura 3.** Esquema de la antorcha ICP y las diferentes zonas dentro del plasma.

El proceso de introducción de la muestra, genera un conjunto de procesos físico-químicos, que permiten la delimitación de zonas más o menos definidas en el cono plásmico, de acuerdo al tipo de procesos que se llevan a cabo en cada una de ellas (Figura 3).

- *Zona de Pre calentamiento (PHZ):* Primeros milímetros por encima de la bobina. Aquí ocurre la vaporización (el analito pasa de la forma sólida a la forma gaseosa).
- *Zona de Radiación inicial (IRZ):* Se extiende desde los 6 a 12 milímetros sobre el borde superior de la bobina; es más caliente que la zona anterior; en ésta zona se inicia el proceso de atomización (disociación de especies moleculares), predominan las líneas atómicas.

- *Zona Analítica Normal (NAZ)*: Se extiende desde el borde superior de la IRZ (12 mm), hasta más o menos los 20 milímetros. En ésta zona ocurre la ionización y excitación, predominan las líneas iónicas, aunque hay emisiones atómicas de los elementos con potenciales de ionización más altos. Es la más utilizada en los diferentes estudios espectroscópicos.
- *Pluma de la antorcha*: En esta zona el plasma se enfría debido a las interacciones con el medio, se inician procesos de recombinación, es decir, se forman moléculas de los elementos presentes en las muestras, generando la emisión de “bandas moleculares”; estas interacciones y los procesos recombinatorios crean una zona de inestabilidad, esto ocasiona que el canal axial (zona de introducción de la muestra) se aprecie desdibujado.

### 3.5.3. Plasma generado por ablación láser.

El plasma que se genera sobre la superficie de la muestra durante el proceso de ablación es llamado plasma inducido por láser (LIP) y la técnica que estudia sus características espectroscópicas se conoce como “Laser Induced Breakdown Spectrometry” (LIBS).

Ya que la velocidad de expansión del plasma se estima en  $v_v \leq 10^6$  cm/s, la duración del pulso láser debe estar comprendida en el intervalo:  $1\text{fs} \leq \tau_l \leq 100$  ps para que no se presente interacción entre el plasma y el pulso láser [10](#).

Si se usa un láser que emite un pulso con una duración mayor a esta, parte de la radiación incidente será absorbida y dispersada por el material extraído por ablación contribuyendo a la formación del plasma en sí y disminuyendo a su vez la intensidad de la radiación que alcanza la muestra.

Si la duración del pulso es extremadamente corta (del orden de los femtosegundos) y la irradiancia (El flujo total incidente, recibido por unidad de área

de la muestra) de cerca de  $10^{17}$  W/cm<sup>2</sup> se generan plasmas con una extensión mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente, creando una “película de plasma” sobre la superficie de la muestra.

Para la generación de un plasma que se separe significativamente de la superficie, el pulso láser puede tener una duración más larga (del orden de los nanosegundos) y una irradiancia que al ser multiplicada por la raíz cuadrada de la duración del pulso, no supere el valor  $4 \times 10^4$  Ws<sup>1/2</sup>/cm<sup>2</sup>.

Para un plasma generado con un haz láser de estas características, una buena manera de estimar la masa extraída por ablación es la ecuación dada por Sappey y Nogar <sup>6</sup>:

$$m = 110 \lambda^{-4/3} \left( \frac{\phi_a}{10^{14}} \right)^{1/3} \quad (7).$$

Donde  $m$  es la tasa de ablación de masa [Kg/s cm<sup>2</sup>];  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda láser [ $\mu$ m] y  $\phi_a$  es la irradiancia o flujo absorbido [W/cm<sup>2</sup>].

La forma y extensión del plasma inducido por láser depende de la energía por unidad de área (fluencia) que entregue la radiación incidente <sup>11</sup>. El aumento de la fluencia esta acompañado de un aumento del número de partículas que colisionan en el plasma, lo cual causa un estrechamiento de la distribución angular de las partículas en este, haciendo que este sea más alargado.

Las ventajas de la espectroscopia de emisión atómica con muestreo directo por ablación láser se listan a continuación:

- Pueden ser evaluadas muestras en cualquier estado de agregación (gas, líquido y sólido).

- El tratamiento previo de la muestra es mínimo o nulo, favoreciendo la exactitud del método y disminuyendo el tiempo de la determinación.
- Las cantidades de muestra requeridas son del orden de los microgramos, lo que posibilita el análisis de muestras de las cuales se dispone tan solo de pequeñas cantidades.
- En principio pueden ser determinados todos los elementos, pero el límite de detección de cada uno es diferente y depende de sus características.
- Teóricamente todos los elementos pueden ser excitados en el plasma, no obstante los efectos matriz pueden causar descensos en las señales espectroscópicas de algunos elementos.
- Los límites de detección, precisión y exactitud serán discutidos en el análisis de resultados. Sin embargo cabe mencionar la gran sensibilidad de los métodos que involucran plasma como fuente de excitación, respecto de las demás técnicas para la excitación de las muestras.

Como es natural, la señal espectroscópica depende del método, de los equipos utilizados (lo cual será tratado en la parte experimental) y de la naturaleza de la muestra, de la cual se hablará a continuación.

## **3.6. EI CARBON**

### **3.6.1. Generalidades**

El carbón es un agregado de sustancias heterogéneas, compuesto por materiales orgánicos e inorgánicos. El material orgánico ha sido derivado de los residuos de las plantas que han sufrido procesos geológicos y un alto grado de descomposición por alteraciones tanto físicas como químicas <sup>23</sup>.

El carbón se formó a partir de la descomposición anaeróbica de materia orgánica, principalmente plantas superiores terrestres (a diferencia del petróleo, que es de origen marino). Debido a la acción de las bacterias anaeróbicas, la materia orgánica se va enriqueciendo en carbono y perdiendo oxígeno e hidrógeno; este proceso, aunado a los incrementos de presión y temperatura con el paso del tiempo, provocaron cambios físicos y químicos en los restos orgánicos y los transformaron en lo que hoy conocemos como carbón [4, 20](#).

### **3.6.2. Clasificación del carbón**

Los carbones se clasifican con base en una serie de propiedades que son: poder calorífico bruto, porcentaje de carbono fijo y su carácter aglomerante [18](#). Esta clasificación establece categorías de carbones basándose en propiedades que dependen principalmente del grado de metamorfismo del carbón.

Estas categorías indican rangos de características físicas y químicas que son útiles al hacer estimativos del comportamiento del carbón en su extracción, preparación y uso; estas son: antracita, carbones bituminosos, subbituminosos y lignitos, que muestran valores de carbono fijo y poder calorífico bruto que decrecen en el orden citado.

#### **3.6.2.1. El rango**

El rango [19](#) designa el estado de evolución alcanzado por el carbón en el curso de la carbonificación. La carbonificación es el proceso de desarrollo y evolución gradual, por el cual las sustancias vegetales fueron transformadas, en ausencia parcial de aire y bajo la influencia de la temperatura y la presión a través del tiempo geológico. El proceso es caracterizado por un enriquecimiento paulatino de carbono.

**Tabla 1.** Rango del carbón

TURBAS	LIGNITOS	SUB- BITUMINOSOS	BITUMINOSOS	ANTRACITAS	GRAFITO
			B.A.V.	METAANTRACITA	
			B.M.V.	SEMIANTRACITA	
			B.B.V.	ANTRACITA	

En el proceso de transformación se distinguen dos mecanismos principales: la biogénesis y el metamorfismo. La biogénesis incluye las principales etapas de la evolución, cuando el materia vegetal en descomposición se convierte en turba y lleva hasta la formación de los lignitos bajo condiciones normales de temperatura y presión. El metamorfismo es la segunda fase de la transformación; se define como una fase de carbonificación geoquímica, y se produce después del enterramiento inicial del material vegetal descompuesto bajo la acción de presiones y temperaturas elevadas. Estas transformaciones conducen a la formación de los diferentes rangos de carbón, desde lignitos hasta antracitas.

El aumento de la presión modifica mas marcadamente las propiedades físicas, y las elevadas temperaturas influyen en la composición química del carbón.

Propiedades como dureza, la resistencia mecánica, la porosidad y la anisotropía óptica están relacionadas con la presión. La porosidad desciende rápidamente en las primeras etapas de carbonificación, lo mismo sucede con la humedad, que está relacionada con la descomposición de grupos hidrofilitos, especialmente grupos  $\text{OH}^-$ . Teniendo en cuenta que la temperatura aumenta con la profundidad, encontramos que los carbones de capas mas profundas son por lo general de mas alto rango que los mas superficiales.

### **3.6.3. Tipo de Carbón**

Depende de la naturaleza de los fragmentos vegetales que fueron depositados de acuerdo con lo anterior existen tres tipos de carbones: sapropelicos, humicos y lictobiolítico

#### **3.6.3.1. Procesos De Transformación Del Carbón**

Actualmente hay un interés creciente en el desarrollo de tecnologías para el aprovechamiento de los combustibles fósiles. Es así que mediante el uso del carbón se obtienen combustibles líquidos y gaseosos, para la producción de gasolinas y gases industriales, además de la posibilidad de utilizarlo como materia prima de todos los productos químicos que en la actualidad se derivan del petróleo.

El carbón también es empleado en la producción de coque, siendo este un componente muy importante en la industria metalúrgica y metalmecánicas. El coque pulverizado se utiliza como reductor de hierro en altos hornos, en revestimientos de hornos refractarios, en electrorefinado de aluminio y en otros servicios de alta temperatura.

La porción orgánica del carbón es la parte más importante de los procesos de transformación, sin embargo la abundancia y la composición de la porción inorgánica influye en forma muy importante en el potencial del carbón para la utilización en procesos de conversión.

La materia mineral es de gran importancia en procesos de licuefacción y gasificación, donde se requiere la utilización de catalizadores, especialmente de hidrocrqueo. Algunos elementos pueden actuar favorablemente como

autocatalizadores o por el contrario pueden desfavorecer el proceso, actuando como desactivadores o inhibidores.

Entre los principales procesos de transformación del carbón se destaca la sulfonación, carbonización, gasificación, licuefacción y la oxidación, siendo esta última utilizada principalmente en procesos de combustión para la obtención de energía eléctrica.

Los constituyentes principales del carbón a nivel elemental son: el carbono, el hidrógeno, el azufre, el nitrógeno y algunas trazas de metales como estroncio, bario y sodio entre otros.

Durante el proceso de combustión, los compuestos y elementos sufren una serie de transformaciones fisicoquímicas generando la emisión de elementos potencialmente tóxicos al ambiente. El azufre y el nitrógeno son los de mayor importancia debido a los problemas que generan: corrosión en las calderas y contaminación al ambiente. Estas emisiones acompañan a los gases de combustión y las cenizas generadas en el proceso.

La emisión de contaminantes depende de la calidad del carbón y de la tecnología de combustión, así como también de los mecanismos de transporte de los productos de combustión (cenizas y gases) y de las condiciones climáticas en la transformación y deposición de los mismos.

#### **3.6.4. Determinación de Elementos en los Productos de Combustión del Carbón**

Las centrales termoeléctricas para controlar la emisión de contaminantes, emplean precipitadores electrostáticos de alta eficiencia de recolección (cerca de 99.95%)

los cuales retienen cantidades considerables de cenizas volátiles; para ser finalmente almacenadas y descargadas al ambiente.

Los contaminantes emitidos a la atmósfera por estas fuentes se han clasificado en dos grupos: smoke (humo, vapores gaseosos) y cenizas (de fondo y volátiles) [18](#).

#### **3.6.4.1. Smoke (humo, vapores gaseosos).**

Gas que contiene partículas finamente divididas del carbón, (tamaño menor a un micrón), las cuales resultan de la descomposición de hidrocarburos durante el proceso de combustión.

Estas partículas (carbón, cenizas) son formadas a medida que se desarrolla la combustión incompleta del carbón; y finalmente son transportadas por los gases de combustión y emitidas a través de la chimenea en forma de hollín, dichas partículas se denomina material particulado.

#### **3.6.4.2. Cenizas De Fondo Y Cenizas Volátiles.**

Son aquellas provenientes del sistema de combustión empleado; y su cantidad depende de procesos físicos y químicos involucrados, como la nucleación homogénea (condensación directa del gas) y la nucleación heterogénea (condensación del vapor en partículas finas); generadas durante el proceso de combustión.

Estos sólidos se depositan en diferentes zonas del sistema de combustión a altas temperaturas, ocasionando problemas como incrustaciones y corrosión en los equipos utilizados en el proceso.

**Tabla 2.** Fuentes de elementos de minerales mayoritarios que afectan la combustión

Mineral	Na	K	Ca	Mg	Si	Al	Fe
Caolinita					*	*	
Illita	*			*	*	*	*
Clorita				*	*	*	
Cuarzo					*		
Calcita			*				
Dolomita			*	*			
Ankerita			*	*			*
Disulfuros							*
Orgánicos	*						*

De otra parte las grandes acumulaciones de cenizas retardan la transferencia de calor, obstruyendo el paso de la corriente de gas (aire), generando así una mala distribución tanto del flujo como de la temperatura disminuyendo de esta forma la capacidad del sistema de combustión y causando la quema de tubos y placas; también llegan a producir explosiones violentas.

La materia mineral en las cenizas la constituyen elementos como hierro, aluminio, silicio, calcio, pequeñas cantidades de magnesio, sodio, titanio y potasio que se encuentran en forma de minerales, y algunos en formas orgánicas (organometálicos), como se muestra en la tabla 1.

La ceniza volátil es un aglomerado de partículas esféricas de 1-10 micrómetros de diámetro cuyos elementos mayoritarios son el aluminio y el silicio. El contenido de otros elementos mayoritarios varía de acuerdo a la química del carbón (Fe, Ca, Na, K, S, P).

Elementos como hierro, calcio y magnesio actúan como fundentes y en pequeñas cantidades, ocasionan incrustaciones en ciertas secciones de la caldera. Además se han encontrado minerales como aluminosilicatos de vidrio (componente amorfo) y fases cristalinas a altas temperaturas tales como cuarzos ( $\text{SiO}_2$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Las cenizas volátiles han sido consideradas como el mayor contaminante, ya que su gran área superficial conduce al enriquecimiento de elementos potencialmente tóxicos durante la condensación y enfriamiento de los gases de combustión; la composición mineral de las cenizas volátiles han sido empleadas como trazador en la evaluación del impacto ambiental en áreas alrededor de estaciones eléctricas.

#### **4. DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE LOS SISTEMAS ESPECTROSCÓPICOS LIBS Y LA-ICP-AES**

El trabajo aquí reportado comprende el diseño e implementación de la técnica LIBS a presión atmosférica, desarrollo de procedimientos para la preparación de muestras y la implementación “simultánea” de las técnicas LIBS y LA-ICP-AES con atmósfera de Argón.

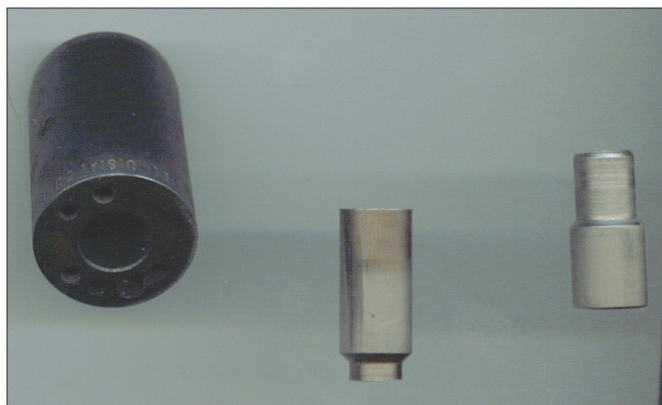
##### **4.1 DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS PARA LA OBTENCIÓN DE MUESTRAS.**

Los procedimientos para la obtención de muestras se basaron en la necesidad de tener una superficie plana uniforme sobre la cual incida la radiación láser; esto se hace con el fin de evitar diferencias en la fluencia y con ello extracción de diferentes cantidades de material de la muestra dependiendo de la distancia entre el punto de irradiación y el lente de enfoque del haz láser.

Se plantea la obtención de dos tipos de muestras: pastillas de carbón pulverizado y cristales obtenidos por cortes de fragmentos de carbón.

El primer paso en la obtención de muestras, consiste en la fabricación de pastillas de polvo de carbón comprimido, estas se obtienen por medio de un troquel de material lo suficientemente duro y liso para que cuando se aplica una presión de aproximadamente  $7000\text{lbs/in}^2$  por un tiempo de 10min se compacta el carbón pulverizado (la fracción que pasa por un tamiz de  $56\mu\text{m}$ ) en un disco de dimensiones uniformes de manera repetitiva.

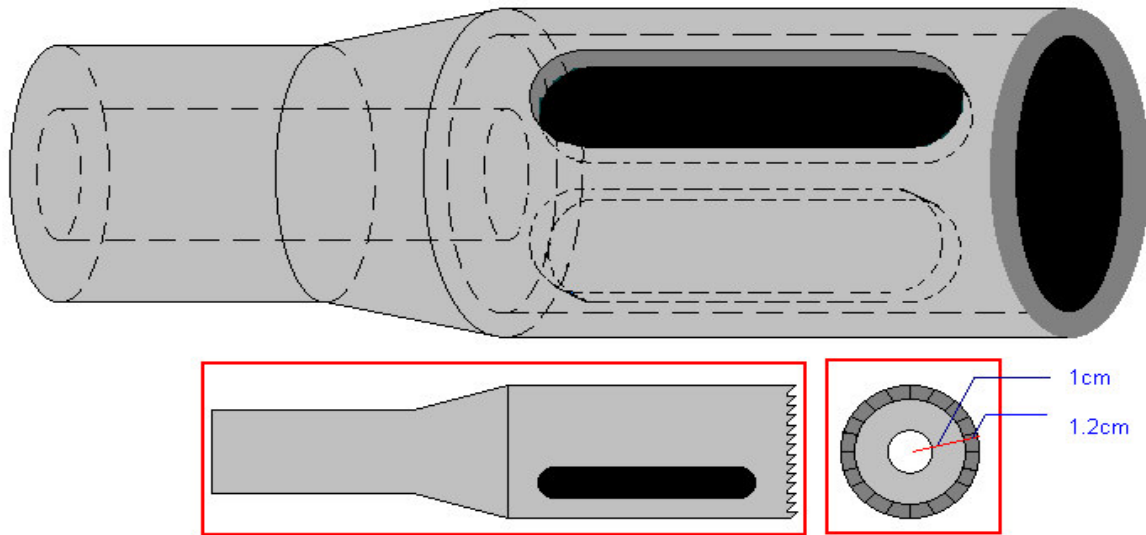
Con este procedimiento se fabrican pastillas de patrones obtenidos por mezclas de los estándares NIST SRM 1633b, 1635 y 1332b con grafito grado espectroscópico (National™ UNION CARBIDE) en diferentes proporciones.



**Figura 4.** Troquel diseñado para la fabricación de pastillas de carbón

El segundo procedimiento consistió en realizar cortes sobre cristales de carbón, obteniendo así discos de iguales dimensiones a las de las pastillas fabricadas por el procedimiento anterior.

Con este fin se desarrollaron dos medios: en el primero se diseñó una broca hueca y un soporte que sostiene el carbón, en el segundo se maquina directamente el carbón en un torno de precisión.

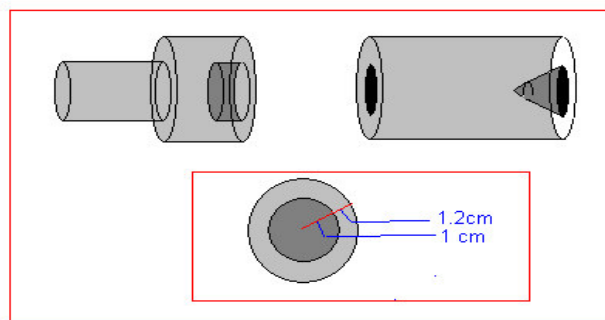


**Figura 5.** Broca extractora diseñada.

Se diseñó una broca en acero 1025 para herramientas, con características apropiadas para realizar cortes cilíndricos a los cristales de carbón. El diseño de la broca se muestra en la figura 5. Los dientes de corte permiten ir retirando material apropiadamente y al fijar la velocidad mínima del torno en 50 rpm se minimiza la vibración. El proceso de corte con la broca dura aproximadamente dos horas.

A pesar de usar un torno de precisión, dado que el carbón es un material amorfo, el trabajo de extracción de los cilindros de carbón, no está exento de la pérdida de una pieza de carbón cuando este se quiebra por vibraciones no uniformes; para reducir este riesgo se diseñó un soporte que reduce la vibración en el corte mecánico de la broca sobre el carbón.

Adicionalmente se fabricó un soporte (figura 6) que permite llevar a cabo el maquinado en torno mecánico del carbón utilizando un buril hasta darles forma cilíndrica.



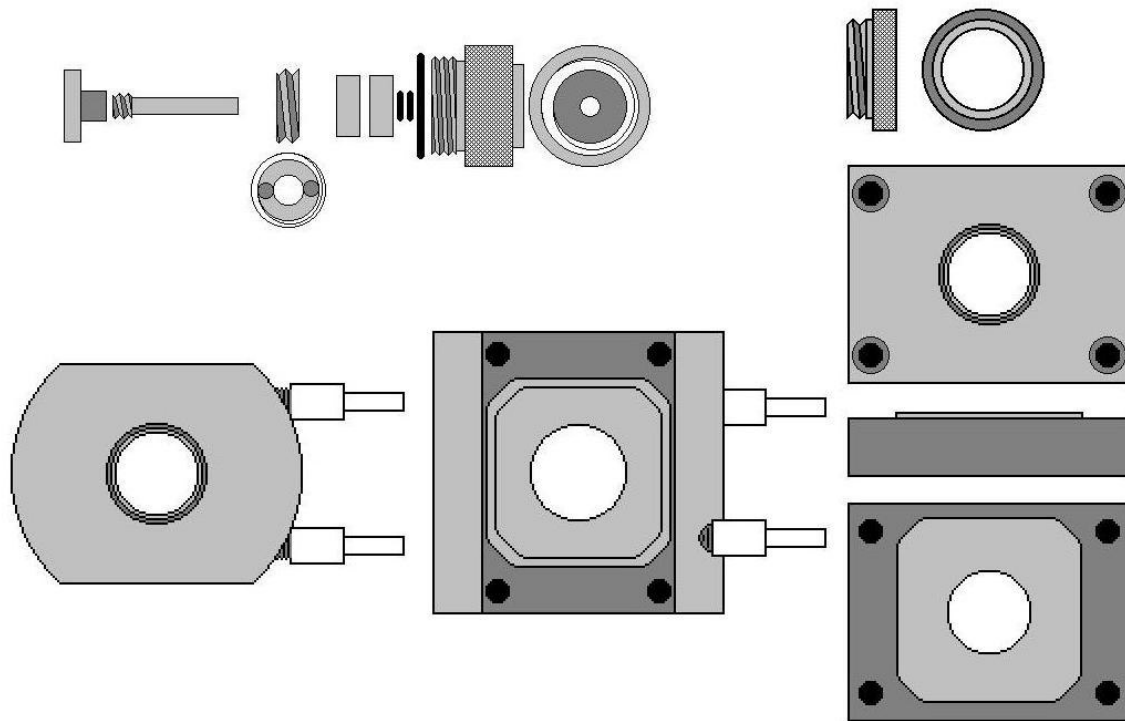
**Figura 6.** Diseño de un soporte para maquinado de cristales de carbón

Después de haber obtenido por cualquiera de los dos procedimientos (maquinado o extracción mecánica) cilindros de carbón, se realizan cortes a distancias uniformes con el fin de obtener discos de carbón de igual espesor. El equipo utilizado es una cortadora para minerales con disco de corte de punta de diamante, el proceso de corte a 30 revoluciones por minuto tarda aproximadamente dos horas por cada disco.

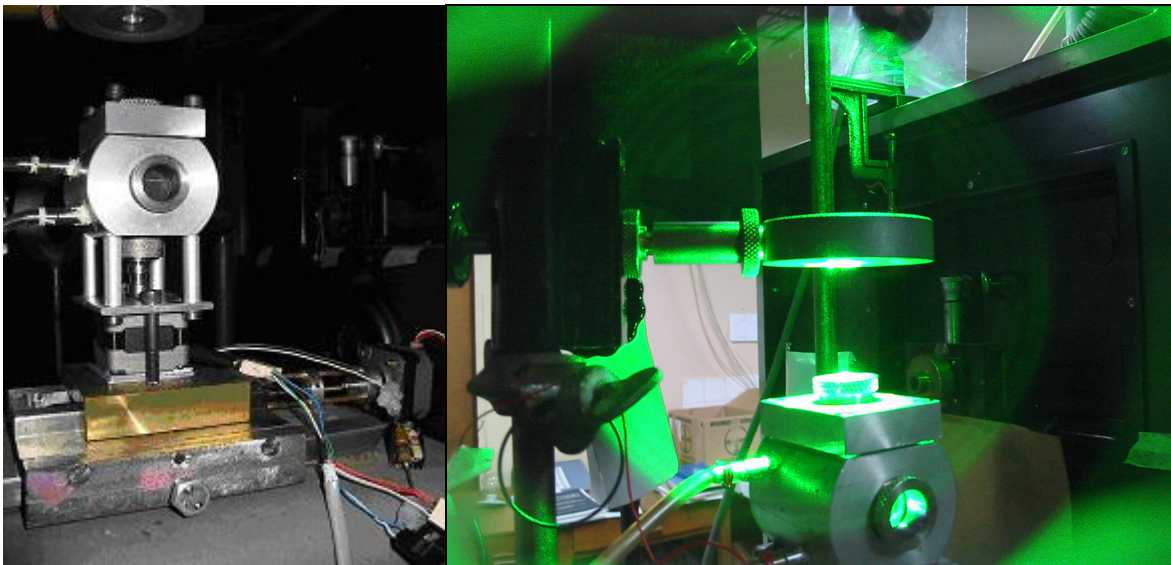
Adicionalmente se obtuvieron algunas muestras realizando cortes manuales sobre fragmentos de carbón hasta obtener fragmentos de tamaño y forma similares a los obtenidos por los procedimientos anteriores.

#### 4.2 DISEÑO DE LA CELDA DE ABLACIÓN.

Para el proceso de ablación se diseñó y fabricó una celda y portamuestras (Figura 8 y 9) que permite irradiar la superficie de las muestras en diferentes puntos de esta, la cámara posee tuberías de entrada y salida de gases, tres ventanas, un sistema de desplazamiento controlado por computador, el cual permite la rotación y translación de la muestra mientras se irradia y sistema de vacío y atmósfera controlada.



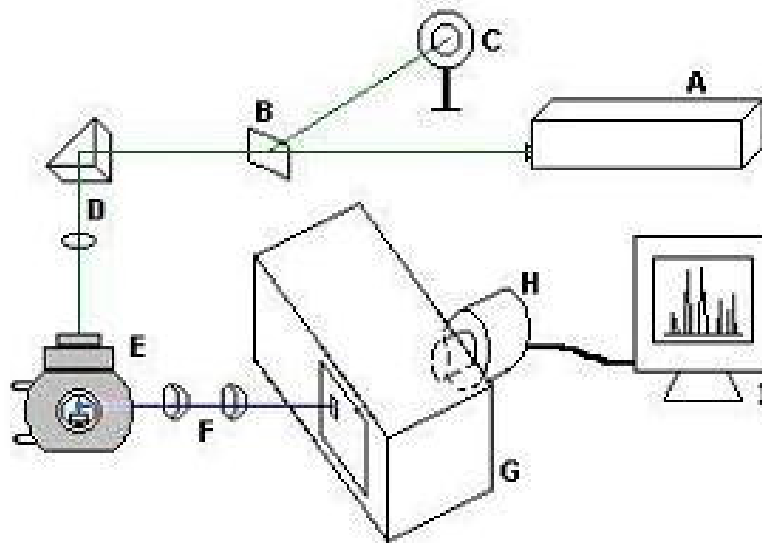
**Figura 7.** Diseño de la celda de ablación.



**Figura 8.** Fotografías del montaje de la celda de Ablación. La fotografía a la izquierda muestra la plataforma móvil sobre la cual está montada la celda. En la fotografía a la derecha se puede ver la celda mientras se irradia por el haz láser.

### 4.3 IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LIBS EN ATMÓSFERA DE AIRE

El montaje utilizado para la técnica LIBS se muestra en la figura 9; como fuente de radiación se utiliza el segundo armónico (532 nm) de un láser Nd:YAG pulsado (Quanta Ray, Spectra Physics) a una frecuencia de 10 Hz y ancho temporal de 8ns. El haz láser atraviesa un separador de haz (aproximadamente 10% de reflexión), el cual envía una parte de la radiación a un medidor de energía (NOVA, OPHIR) con detector piroeléctrico PE50-BB-DIF-SH para el registro de la intensidad.



**Figura 9.** Esquema del montaje experimental usado para la técnica LIBS: **A.** Láser Nd:YAG. **B.** separador de haz. **C.** Medidor de energía. **D.** Sistema de enfoque de la radiación sobre la muestra. **E.** Celda y portamuestra. **F.** Sistema óptico. **G.** Espectrógrafo SP tipo Czerny-Turner de 0,5m de distancia focal. **H.** Detector tipo CCD. **I.** Computador.

El haz se enfoca sobre la superficie de la muestra con un lente de 10cm de distancia focal. La celda de ablación se encuentra llena de aire a presión atmosférica.

La radiación emitida por el plasma generado sobre la superficie de la muestra es conducida por medio de dos lentes (el primero tiene 20 cm de distancia focal, está ubicado exactamente a esta distancia, con el fin de que actúe como lente colimador; el segundo, de 10 cm de distancia focal, actúa como lente de enfoque) hasta la hendidura de entrada de un espectrógrafo tipo Czerny-Turner de 0,5m de distancia focal, (Digikröm 740, Spectral Products equipado con rejillas de difracción de 1200 surcos por mm) y un detector tipo CCD (128H, Princeton Instruments).

Los espectros se almacenan en un computador para su posterior calibración y análisis.

Se seleccionan las líneas analíticas correspondientes a los elementos de interés, las cuales abarcan una región del espectro desde 202,55 (línea analítica del zinc) a 769,90 (línea analítica del potasio) nm <sup>21</sup>, lo que corresponde a un intervalo espectral de 567,45 nm.

Teniendo en cuenta que la cámara CCD detecta una región espectral de aproximadamente 36 nm, es necesario dividir el intervalo espectral de interés en secciones del tamaño de la región vista por la cámara; estos intervalos de observación se denominan “ventanas espectrales”.

Posteriormente se toman espectros de pastillas de estándar NIST SRM 1635b (carbón bituminoso) y se identifican las líneas correspondientes a los elementos de interés; algunas de las líneas de los elementos de interés no son registradas en las condiciones experimentales utilizadas y en ciertas ventanas espectrales tomadas no se observan líneas de los elementos de interés.

Teniendo en cuenta las líneas efectivamente observadas se seleccionan varias ventanas espectrales, las cuales se designan según la longitud de onda detectada en el centro de esta (centro de cámara); de estas se escogen las ventanas que

contengan la mayor cantidad de líneas que se encuentren libres de solapamiento; para que los datos sean confiables. Estas ventanas y los elementos que tienen líneas allí se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3.** Ventanas escogidas y elementos correspondientes.

Ventana	Elementos y sus respectivas longitudes de onda (nm)						
290	Si	288.16		Mg	279.53	280.27	285.23
326	Al	308.22	309.27	Ti	334.9	336.12	
396	Al	394.4	396.15	Ca	393.37	396.85	
438	Ca	422.67		Sr	421.55		
602	Na	589	289.89				
791	K	766.49	769.9				

**Tabla 4.** Concentración de los elementos en los patrones preparados para la calibración de la técnica LIBS en atmósfera de aire (estándar NIST SRM 1633b en grafito UNION CARBIDE National™).

Elemento	Patrones y concentración de los elementos de interés * (ppm)					
	1633b	A1	A2	A3	A4	A5
<b>Fracción en peso *</b>	<b>1**</b>	<b>1 : 1</b>	<b>1 : 2</b>	<b>1 : 4</b>	<b>1 : 7</b>	<b>1 : 14</b>
Al	150500	75250	50166.7	30100	18812.5	10033.3
Ca	15100	7550	5033.3	3020	1887.5	1006.7
K	19500	9750	6500.0	3900	2437.5	1300
Mg	4820	2410	1606.7	964	602.5	321.3
Na	2010	1005	670.0	402	251.3	134
Si	230200	115100	76733.3	46040	28775	15346.7
Sr	1041	520.5	347.0	208.2	130.1	69.4
Ti	7910	3955	2636.7	1582	988.8	527.3

Todas las concentraciones en ppm.  
 \*\* Concentración original en ceniza.  
 \* Fracción en peso= Estándar NIST SRM 1633b : grafito (UNION CARBIDE National™) grado espectroscópico.  
 \* Concentraciones calculadas suponiendo relaciones exactas.

Se prepara una serie de patrones obtenidos por diluciones sucesivas del estándar NIST SRM 1633b (ceniza volátil) con grafito espectroscópico (UNION CARBIDE National™). Para el proceso de mezclado y homogenización se usa un agitador

tipo vortex. Se utiliza el procedimiento de fabricación de pastillas; estos patrones son utilizados para realizar una curva de calibración para cada elemento de interés.

Posteriormente se tomaron los espectros de muestras de carbones colombianos obtenidas por los procedimientos descritos en la sección 4.1.; los resultados se muestran en la sección 5.1.

#### **4.4 IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA LA-ICP-AES Y OBSERVACIÓN SIMULTÁNEA DE ESPECTROS LIBS (EN ATMÓSFERA DE ARGÓN) Y LA-ICP-AES.**

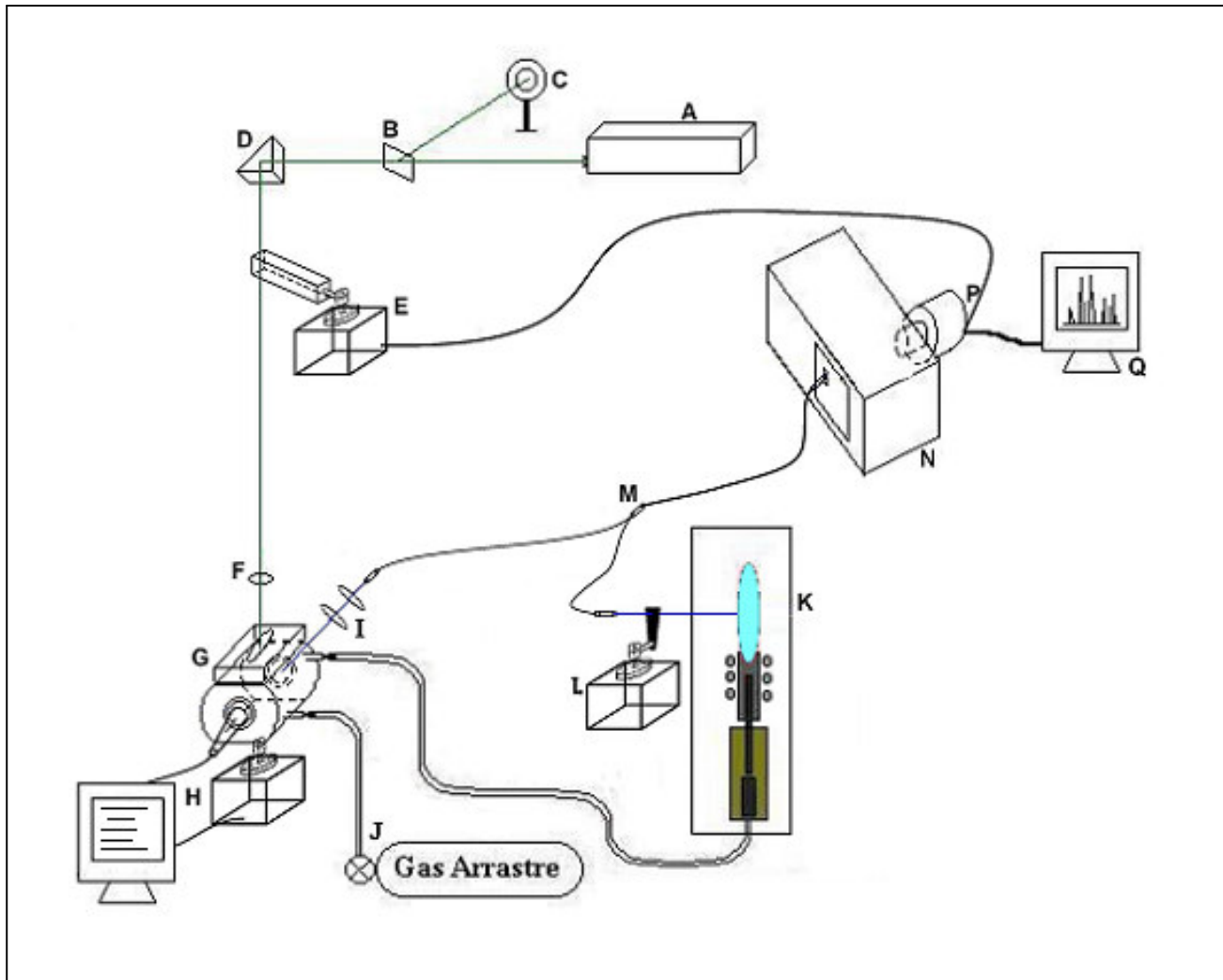
El montaje experimental se modificó para utilizar “simultáneamente” las técnicas LIBS y LA-ICP-AES en condiciones controladas de atmósfera de argón (figura 10).

La fuente de radiación es el segundo armónico (532 nm) de un láser Nd:YAG pulsado (Quanta Ray, Spectra Physics) a una frecuencia de 8 Hz y ancho temporal de 10ns. La energía del láser se monitorea utilizando un medidor de potencia (NOVA, OPHIR), con detector piroeléctrico PE50-BB-DIF-SH.

El Plasma Acoplado Inductivamente se genera con un sistema ICP Plasma Therm operado a una potencia 1250 W. Los flujos de argón de enfriamiento y plasma son de 12.5 y 2.5 l/min, respectivamente. Como gas de arrastre de la muestra en la cámara de ablación (cámara LIBS) se emplea argón. La velocidad del flujo del argón se escoge de manera que el material extraído por ablación empiece a entrar en el plasma ICP aproximadamente 2 segundos después de la finalización del bombardeo láser. Solo entonces empieza a obtenerse señal LA-ICP.

Este retardo temporal permite observar los espectros LIBS y LA-ICP de la misma muestra de Carbón, generados por la misma secuencia de pulsos láser pero

separados temporalmente. Esto corresponde a observación “simultánea” de los dos procesos.



**Figura 10.** Esquema del montaje experimental modificado para la aplicación simultánea de las técnicas LIBS y LA-ICP-AES. **A.** Láser Nd:YAG. **B.** separador de haz. **C.** Medidor de energía. **D.** Prisma. **E.** Interruptor de paso de la radiación láser. **F.** Sistema de enfoque de la radiación sobre la muestra. **G.** Celda y portamuestra. **H.** Fotorresistencia y sistema de movimiento de la muestra. **I.** Sistema óptico de enfoque. **J.** Gas de arrastre (Argón). **K.** Antorcha ICP. **L.** Interruptor de paso de la radiación emitida por el plasma ICP. **M.** Fibra óptica bifurcada. **N.** Espectrógrafo SP tipo Czerny-Turner de 0,5m de distancia focal. **P.** Detector tipo CCD. **Q.** Computador.

La radiación es conducida al espectrógrafo mediante una fibra óptica bifurcada, de tal manera que por uno de los terminales se recoge la radiación proveniente del plasma generado sobre la superficie de la muestra por el disparo láser (plasma LIBS), la cual es colimada y enfocada con lentes (sección 4.3.).

La otra entrada se ubica en el plano donde un lente proyecta la imagen del plasma ICP. El terminal común de la fibra, en el cual están dispuestas paralelamente las fibras correspondientes a los dos terminales de entrada, se alinea con la hendidura de entrada del espectrógrafo.

Para detectar separadamente las señales LIBS y LA-ICP que ya están temporalmente separadas, se utiliza un sistema de compuertas mecánicas controladas por una señal proveniente del detector.

En una adquisición espectral se toman 18 espectros (frames) consecutivos, cada uno de dos segundos de barrido. Al iniciar el proceso, la señal proveniente de la cámara CCD inicia el movimiento de una compuerta ubicada entre el láser y la muestra. Esta compuerta permite el paso de la radiación láser por 2 segundos (tiempo de barrido) haciendo que incidan 20 disparos láser sobre la muestra, cuyas señales son acumuladas y almacenadas como un solo espectro (espectro LIBS).

Durante este tiempo la compuerta que controla la radiación generada en el sistema ICP esta cerrada garantizando que la radiación en el primer frame sea solo señal LIBS, la cual persiste solamente durante el tiempo de irradiación, al término del cual el láser se apaga.

La segunda compuerta está programada de tal manera que la señal ICP solo empieza a ser detectada al terminar la entrega de datos del espectro LIBS y se mantiene abierta hasta la finalización de la adquisición de 17 espectros más, los cuales corresponden a la observaciones secuenciales de la radiación LA-ICP.

La señal ICP generalmente desaparece después del frame 10; de allí en adelante el espectro observado corresponde únicamente al espectro del argón.

Para la evaluación de los espectros de los elementos de interés se realiza la medición del área bajo las líneas seleccionadas (tabla 3), a lo cual llamamos “señal analítica”.

Para realizar la calibración se prepara una nueva serie de patrones en las proporciones que se muestran en la tabla 5. Se utiliza el procedimiento de preparación de pastillas mencionado en la sección 4.1.

Se toman los espectros de los patrones que se listan en la tabla 5 y de muestras de dos carbones colombianos obtenidas por el procedimiento de preparación de pastillas (sección 4.1.); los resultados se muestran en la sección 5.1.

**Tabla 5.** Concentración de los elementos en los patrones preparados para la calibración de la técnica de adquisición simultánea (estándar NIST SRM 1633b en grafito UNION CARBIDE National™).

Elemento	Patrones y concentración de los elementos de interés (ppm)								
	1633b	M1	M2	M3-A	M3	M4	M5	M6	M7
Fracción en peso *♣	1**	1 : 10	1 : 20	1 : 30	1 : 40	1 : 60	1 : 120	1 : 240	1 : 480
Al	150500	15189.1	7885.2	6020.0	5044.9	2494.6	1679.3	823.3	493.4
Ca	15100	1524.0	791.1	604.0	506.2	250.3	168.5	82.6	49.5
K	19500	1968.0	1021.7	780.0	653.7	323.2	217.6	106.7	63.9
Mg	4820	486.5	252.5	192.8	161.6	79.9	53.8	26.4	15.8
Na	2010	202.9	105.3	80.4	67.4	33.3	22.4	11.0	6.6
Si	230200	23232.8	12060.9	9208.0	7716.5	3815.7	2568.6	1259.3	754.8
Sr	1041	105.1	54.5	41.6	34.9	17.3	11.6	5.7	3.4
Ti	7910	798.3	414.4	316.4	265.2	131.1	88.3	43.3	25.9

Todas las concentraciones en ppm.  
 \*\* Concentración original en ceniza.  
 \* Fracción en peso = Estándar NIST SRM 1633b : grafito (UNION CARBIDE National™) grado espectroscópico.  
 ♣ Estas proporciones son aproximadas.

#### **4.5. EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.**

La complejidad de los fenómenos de interacción entre la radiación incidente y la muestra hace recomendable la implementación de procedimientos experimentales de diagnóstico y evaluación de la estabilidad de la muestra ante el impacto láser.

Para ello se evalúa la repetibilidad de la señal analítica para muestras de un carbón colombiano (Cucunubá) preparadas por diferentes métodos (obtención de cristales y fabricación de pastillas). Se asume que las pastillas se caracterizan por un carácter deleznable comparado con los cristales de carbón.

## **5 RESULTADOS**

En el anexo 1 se presentan espectros de diferentes intervalos de longitudes de onda, correspondientes al estándar NIST SRM 1632b (carbón subbituminoso), adquiridos utilizando el procedimiento descrito en la sección 4.3.

Los espectros registrados corresponden a las ventanas espectrales en las cuales se registran líneas analíticas de los elementos de interés; sin embargo al registrar el espectro LA-ICP-AES algunas líneas son “ocultadas” por líneas de argón de intensidad significativamente más alta.

Se adquieren dos tipos de espectros LA-ICP-AES: el “espectro suma” que es obtenido sumando los 16 frames correspondientes a la señal ICP (sección 4.4.) y el “espectro resta” que se obtiene restando al espectro suma, el último frame (señal ICP de argón) multiplicado por 16.

El fenómeno de solapamiento por las líneas de argón, inherentes al plasma ICP, se evidencia claramente al comparar las figuras A.3. y A.4., las cuales corresponden a la ventana 602. A.3. es el espectro suma y A.4. es el espectro resta.

Otra ventana en la cual se observa el solapamiento por líneas de argón es la ventana 438 (figuras A.5), donde las señales del calcio ( $\lambda = 422,67$  nm) y estroncio ( $\lambda = 421,55$  nm) son solapadas por la señal de las líneas de argón presentes en esa región ( $\lambda = 421,86; 422,26; 422,69$  y  $422,81$  nm).

Esto mismo ocurre con la línea de aluminio ( $\lambda = 394,40$  nm) queda oculta por dos líneas de argón ( $\lambda = 394,75$  y  $394,90$ , nm), las cuales se ven como una sola línea por la resolución del espectrógrafo usado (figura A.7.).

Otro fenómeno interesante es la desaparición aparente de la señal analítica debido al incremento del valor del fondo ICP, haciendo que las señales de los analitos no se observan a simple vista; esto se puede ver al comparar las figuras A.8 y A.9 donde las líneas del aluminio y el titanio claramente visibles en el espectro LIBS se confunden con el fondo en el espectro LA-ICP-AES.

## 5.1 CURVAS DE CALIBRACIÓN

La cuantificación de los elementos de interés requiere la realización de curvas de calibración (señal analítica vs. concentración) tomando como referencia la longitud de onda de cada uno de estos elementos. El procedimiento para la preparación de los patrones para la curva de calibración se indica en la sección 4.1.

Las condiciones de operación para la técnica LIBS en atmósfera de aire, y la observación simultánea LIBS (en atmósfera de argón) y LA-ICP-AES son descritas en las secciones 4.3 y 4.4.

Las figuras 11 a 18 corresponden a las curvas de calibración por el procedimiento implementado para la observación del espectro LIBS en atmósfera de aire (sección 4.3.) para los elementos de interés (tabla 3). Las figuras 19-32 son las curvas de calibración para LIBS y LA-ICP-AES obtenidas por el procedimiento de adquisición simultánea.

Se presentan las ecuaciones obtenidas por regresión lineal, para cada una de las curvas realizadas. Estas son usadas para la determinación de la concentración de los elementos de Interés en las muestras analizadas.

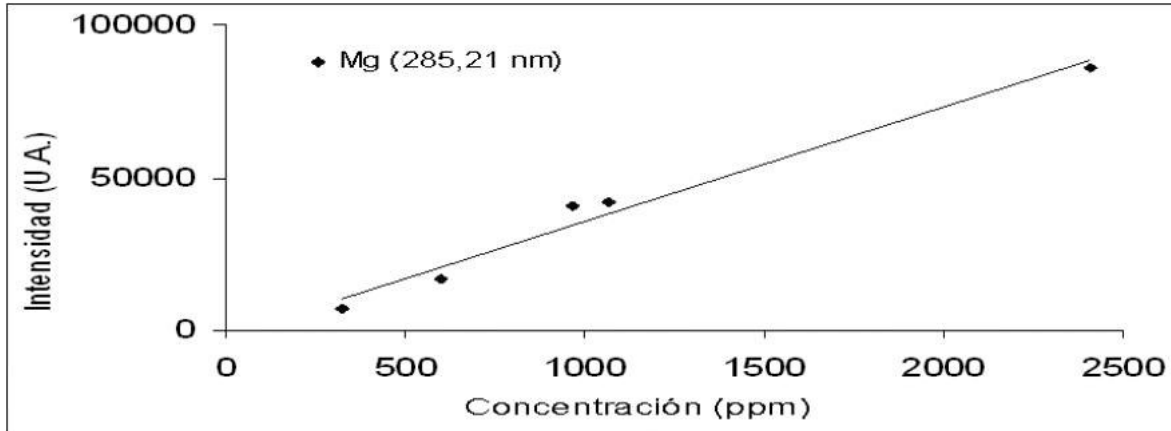
Para cada ecuación obtenida por regresión lineal se tiene que:  $C_{\text{Simbolo}(\lambda)\text{LIBS}}$  es la concentración del elemento determinado al medir la señal analítica correspondiente a la longitud de onda dentro del paréntesis utilizando la técnica mencionada.  $A_{\lambda\text{LIBS}}$  es el área bajo la línea analítica seleccionada medida con dicha técnica. Para las ecuaciones 16 a 30 se utiliza la misma convención, pero los subíndices cambian de LIBS a LIBSSIM o ICP para la observación simultánea LIBS o LA-ICP-AES respectivamente.

Se encuentra que la dispersión de los puntos de las curvas de calibración realizadas para la técnica LIBS en atmósfera de aire es en general alta para todas las muestras excepto el sodio y el magnesio, las cuales presentan una tendencia lineal clara.

Para la técnica LIBS en atmósfera de argón, el mejor ajuste a una regresión lineal lo presentan las curvas de calibración de los elementos titanio y magnesio, mientras que los puntos con una dispersión más alta corresponden a los de la curva de calibración del estroncio.

Si se revisa el ajuste de los puntos de las curvas de calibración realizadas para la técnica LA-ICP-AES, se encuentra que el elemento con una curva con menor

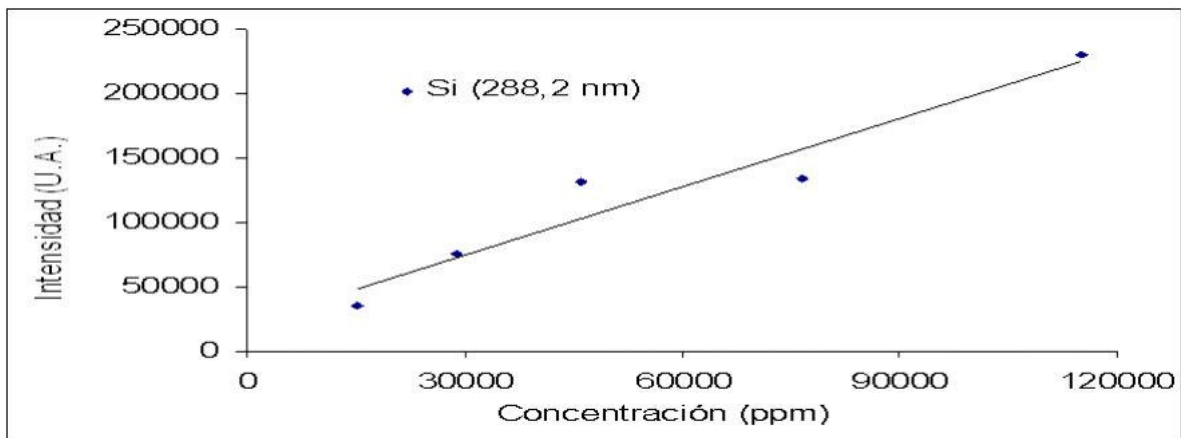
dispersión es el magnesio, seguido del calcio; mientras que el menor ajuste lo muestran los puntos de la curva del titanio.



**Figura 11.** Curva de calibración para el magnesio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire.

La ecuación obtenida por regresión lineal es la siguiente:

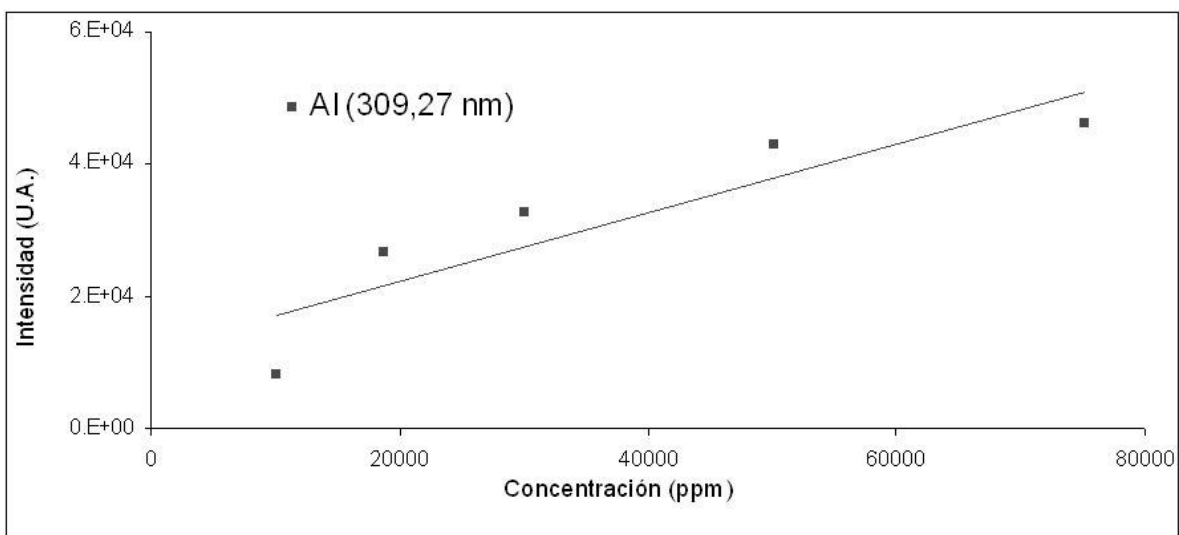
$$C_{Mg(285,2)LIBS} = (A_{285,2}LIBS + 1478,3)/37,286 \quad R^2 = 0,9761 \quad (8)$$



**Figura 12.** Curva de calibración del silicio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

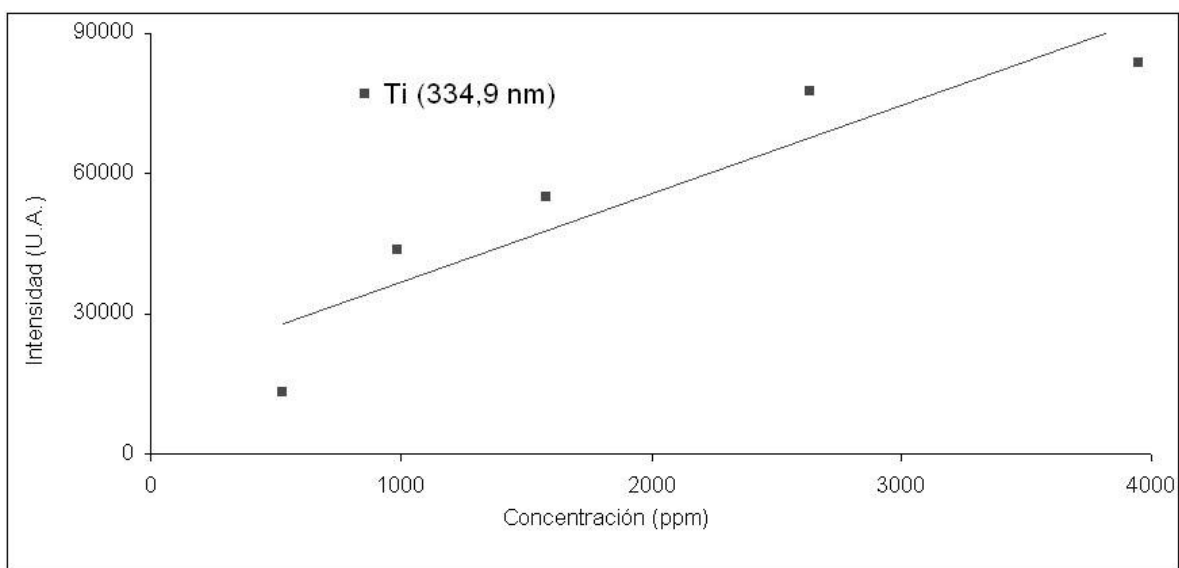
$$C_{Si(288,2)LIBS} = (A_{288,2}LIBS - 21265)/1,7766 \quad R^2 = 0,9265 \quad (9)$$



**Figura 13.** Curva de calibración para el aluminio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

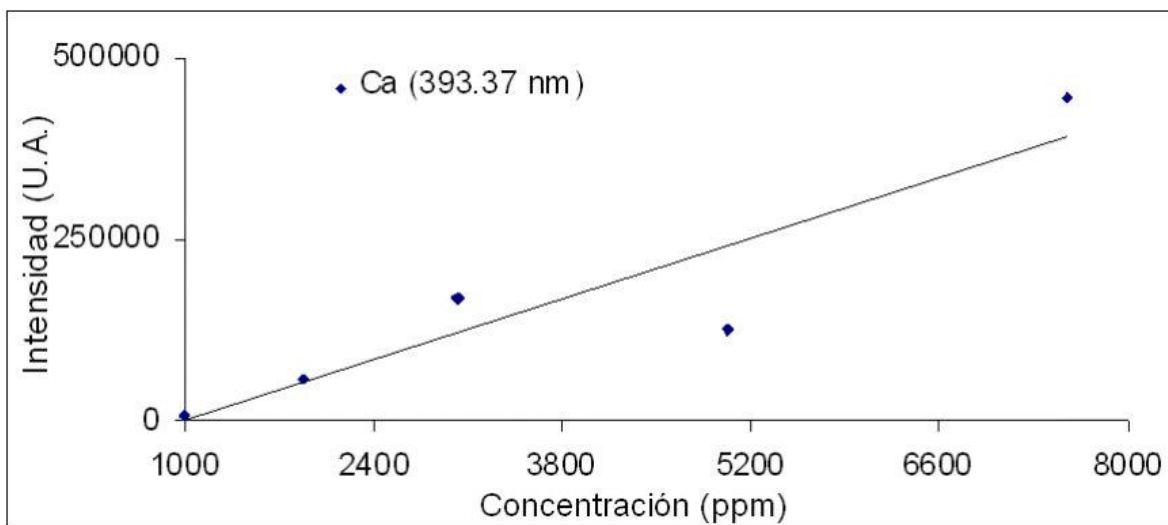
$$C_{Al(309,27)LIBS} = (A_{309,27}LIBS - 12133)/0,5169 \quad R^2 = 0,8048 \quad (10)$$



**Figura 14.** Curva de calibración para el titanio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

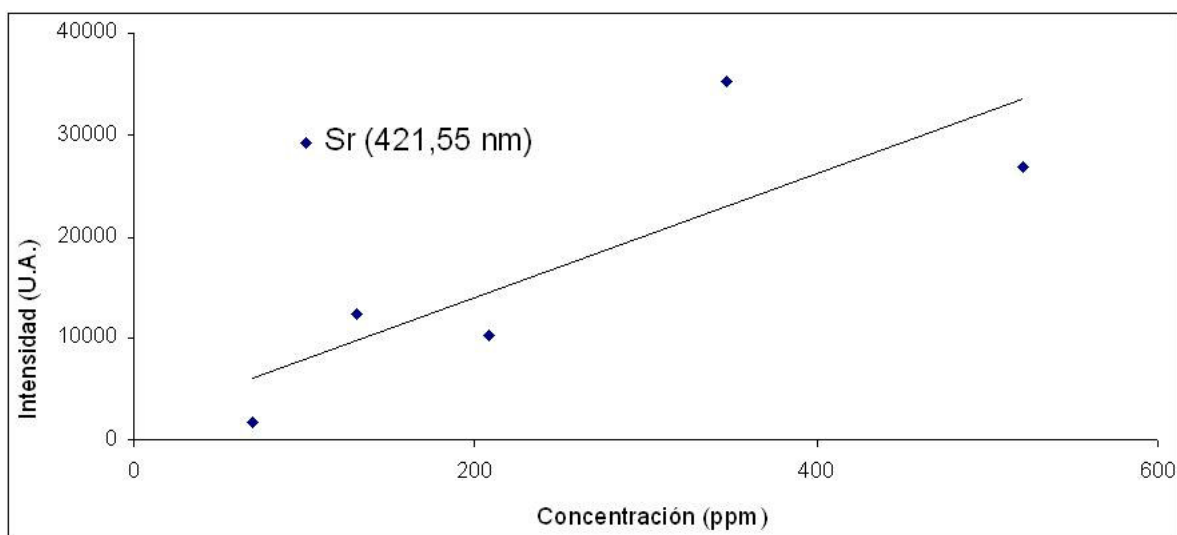
$$C_{Ti(334,9)LIBS} = (A_{334,9}LIBS - 17971)/18,823 \quad R^2 = 0,8437 \quad (11)$$



**Figura 15.** Curva de calibración del calcio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

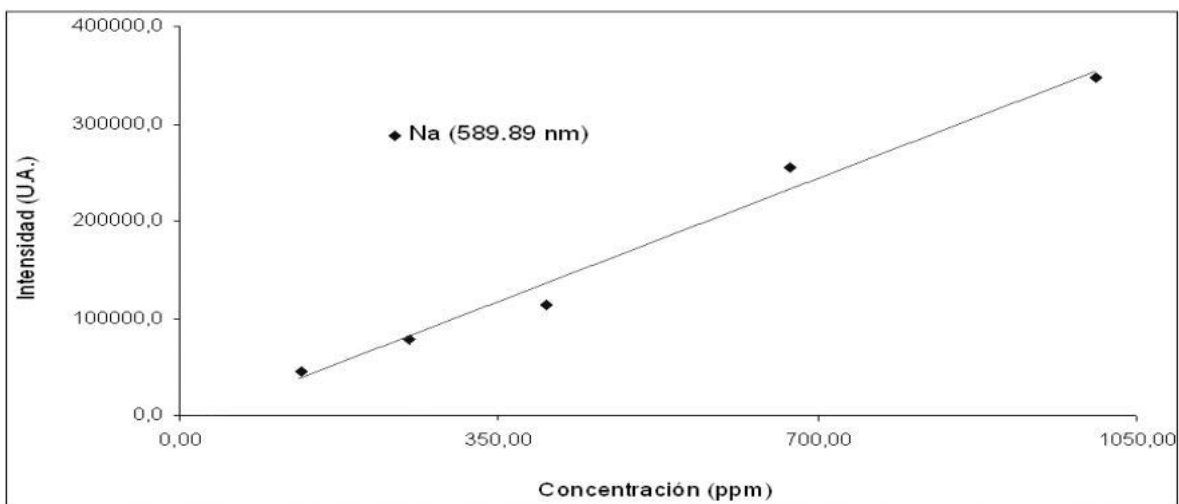
$$C_{Ca(393,4)LIBS} = (A_{393,4LIBS} + 58956)/59,559 \quad R^2 = 0,8372 \quad (12)$$



**Figura 16.** Curva de calibración para el estroncio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

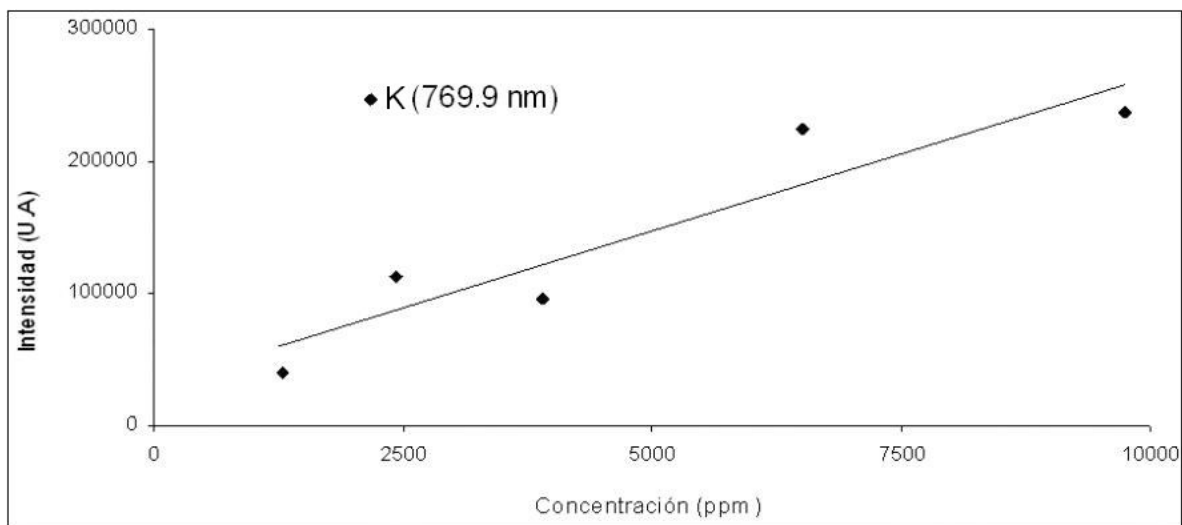
$$C_{Sr(421,55)LIBS} = (A_{421,55LIBS} - 1827,1)/60,763 \quad R^2 = 0,6711 \quad (13)$$



**Figura 17.** Curva de calibración para el sodio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

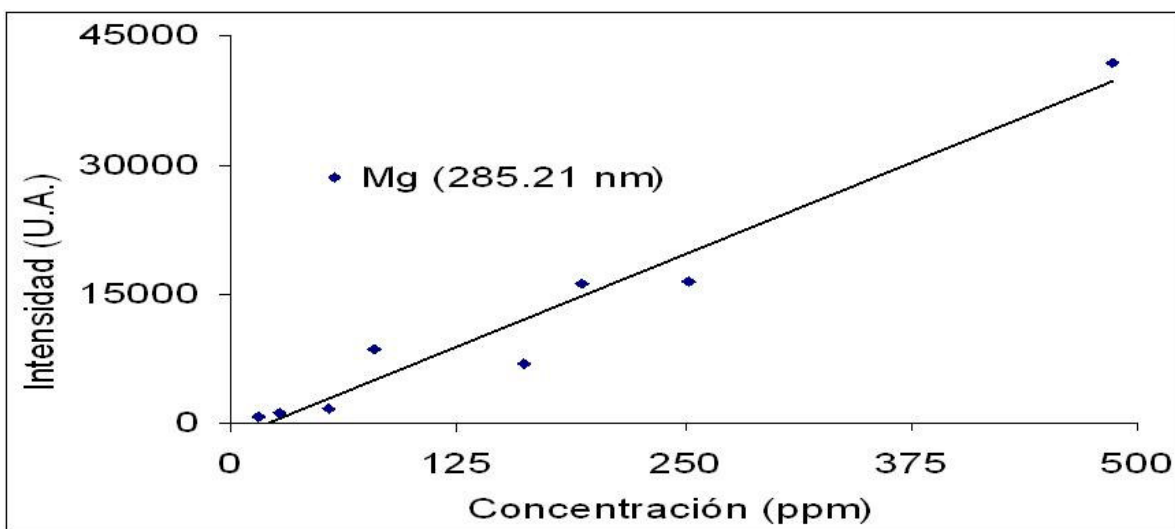
$$C_{Na(589,89)LIBS} = (A_{589,89}LIBS + 9689,9)/362,38 \quad R^2 = 0,9878 \quad (14)$$



**Figura 18.** Curva de calibración para el magnesio, obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

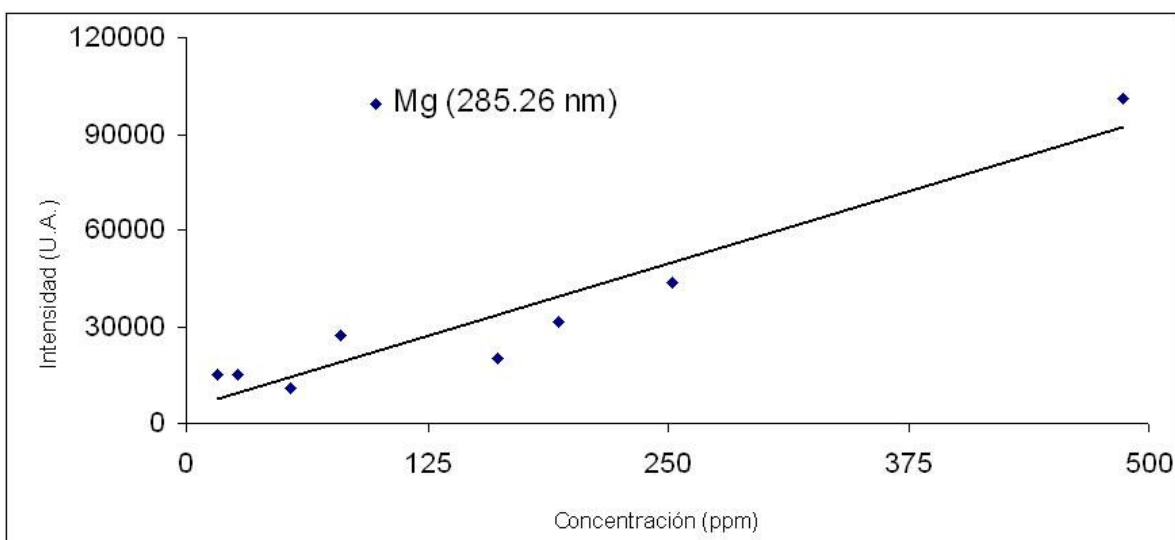
$$C_{K(769,9)LIBS} = (A_{769,9}LIBS - 30891)/23,258 \quad R^2 = 0,8878 \quad (15)$$



**Figura 19.** Curva de calibración del magnesio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultánea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

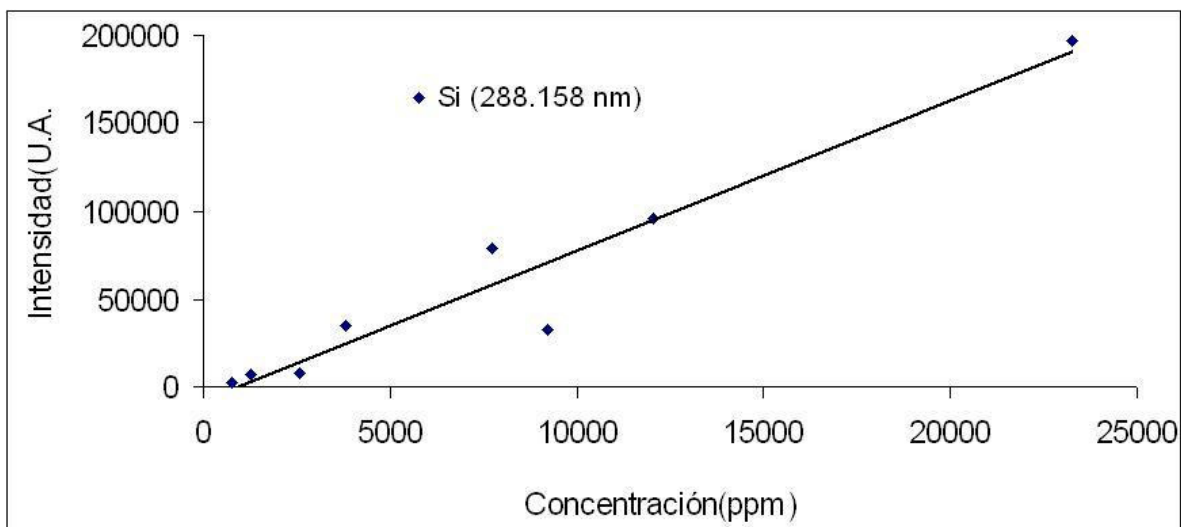
$$C_{Mg(285,2)LIBSSIM} = (A_{285,2LIBSSIM} + 1848,1) / 85,379 \quad R^2 = 0,9543 \quad (16)$$



**Figura 20.** Curva de calibración del magnesio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultánea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

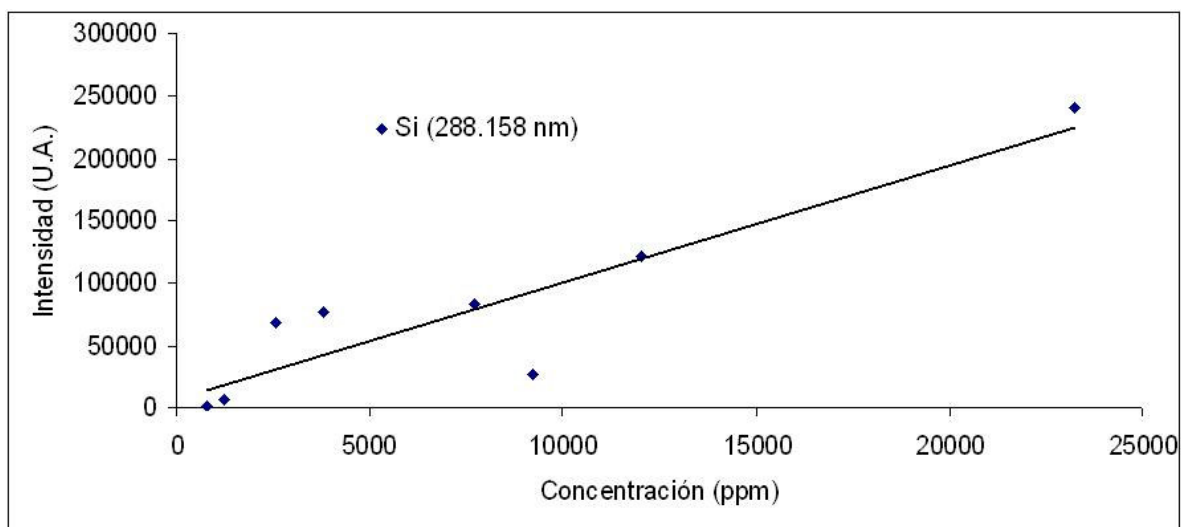
$$C_{Mg(285,2)ICP} = (A_{285,2ICP} - 4591) / 179,82 \quad R^2 = 0,9129 \quad (17)$$



**Figura 21.** Curva de calibración del silicio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultanea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

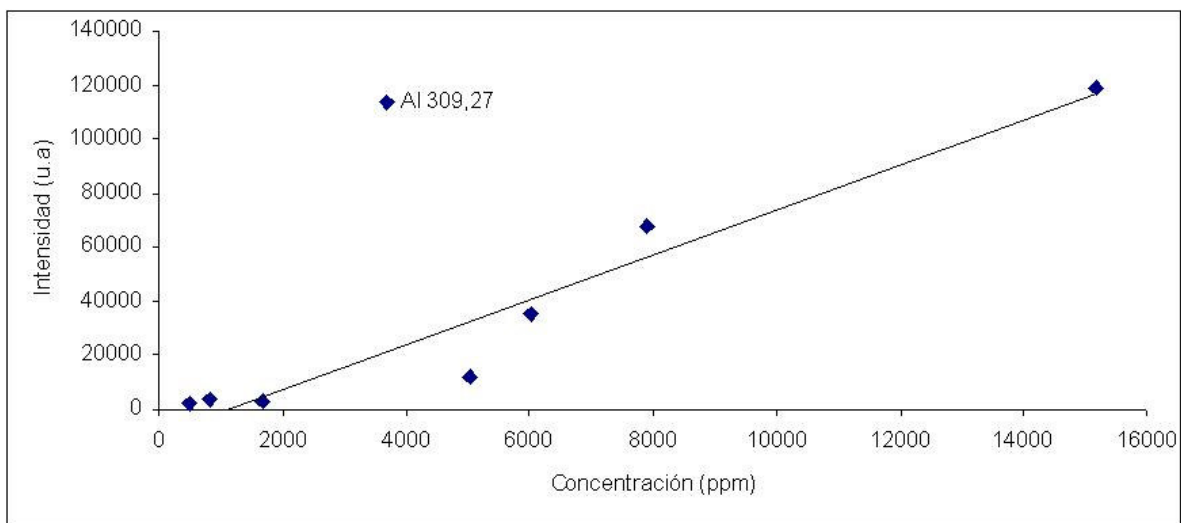
$$C_{Si(288,2)LIBSSIM} = (A_{288,2LIBSSIM} + 7402,6)/8,5132 \quad R^2 = 0,9314 \quad (18)$$



**Figura 22.** Curva de calibración del silicio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultanea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

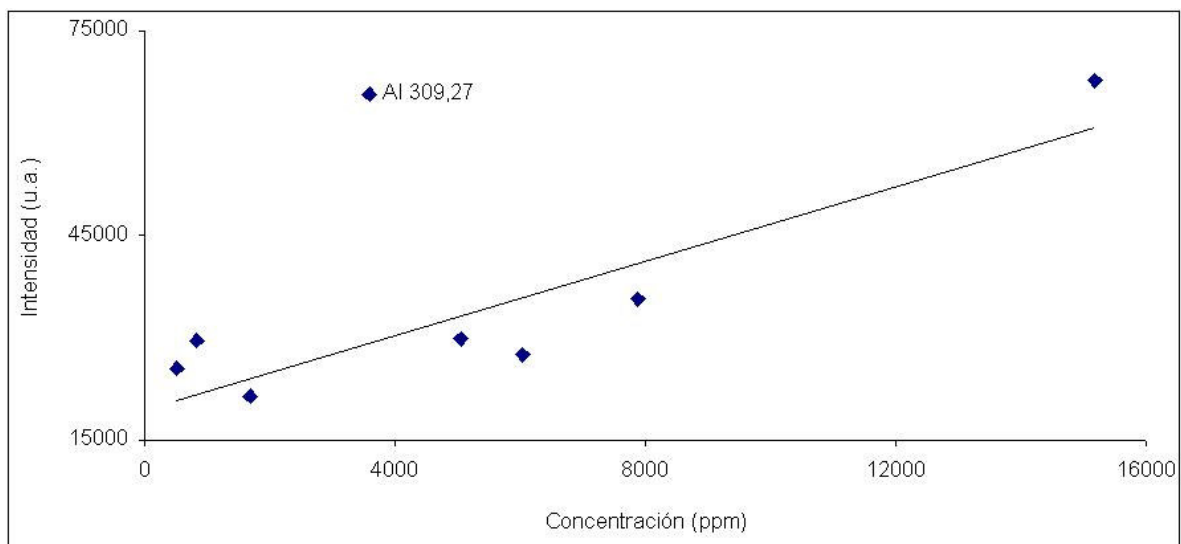
$$C_{Si(288,2)ICPs} = (A_{288,2ICPs} - 6817,6)/9,4111 \quad R^2 = 0,8212 \quad (19)$$



**Figura 23.** Curva de calibración para el aluminio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultánea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

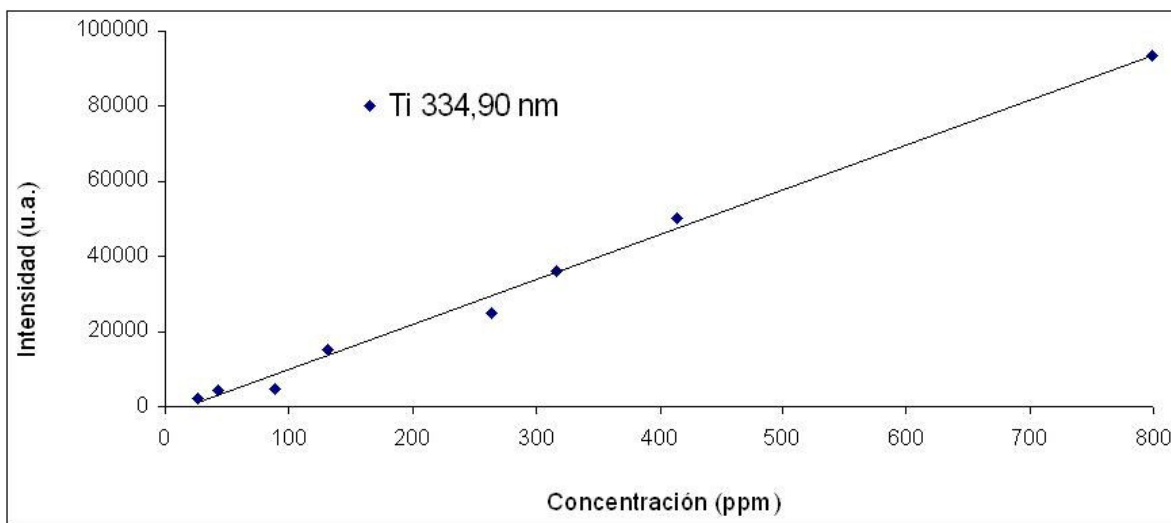
$$C_{Al(309,27)LIBSSIM} = (A_{309,27LIBSSIM} + 9070,4)/8,2739 \quad R^2 = 0,9429 \quad (20)$$



**Figura 24.** Curva de calibración del aluminio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultánea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

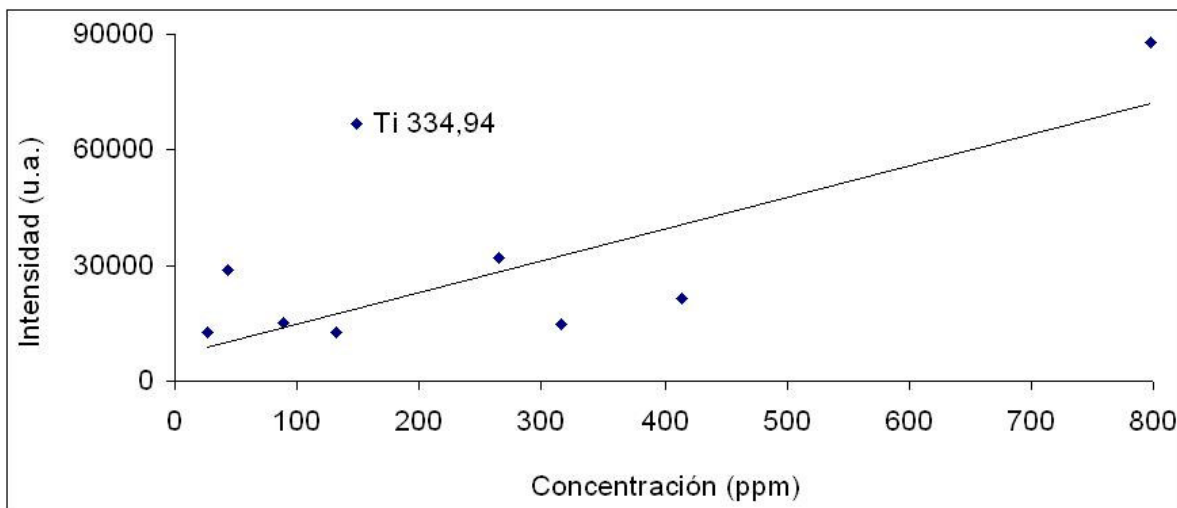
$$C_{Al(309,27)ICP} = (A_{309,27ICP} - 19389)/2,7242 \quad R^2 = 0,8288 \quad (21)$$



**Figura 25.** Curva de calibración para el titanio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultanea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

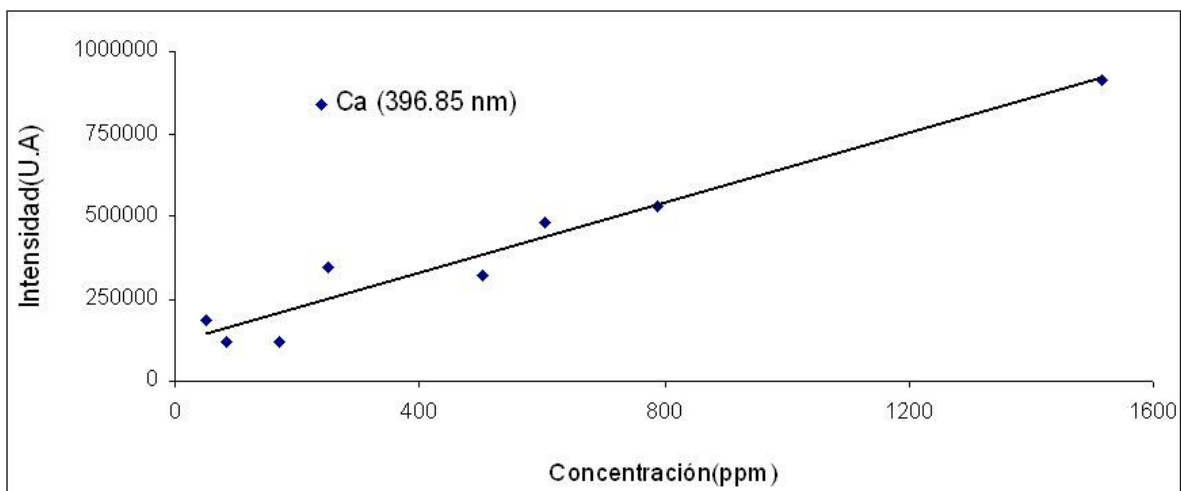
$$C_{Ti(334,9)LIBSSIM} = (A_{334,9LIBSSIM} + 2289,9)/120,2 \quad R^2 = 0,9926 \quad (22)$$



**Figura 26.** Curva de calibración del titanio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultanea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

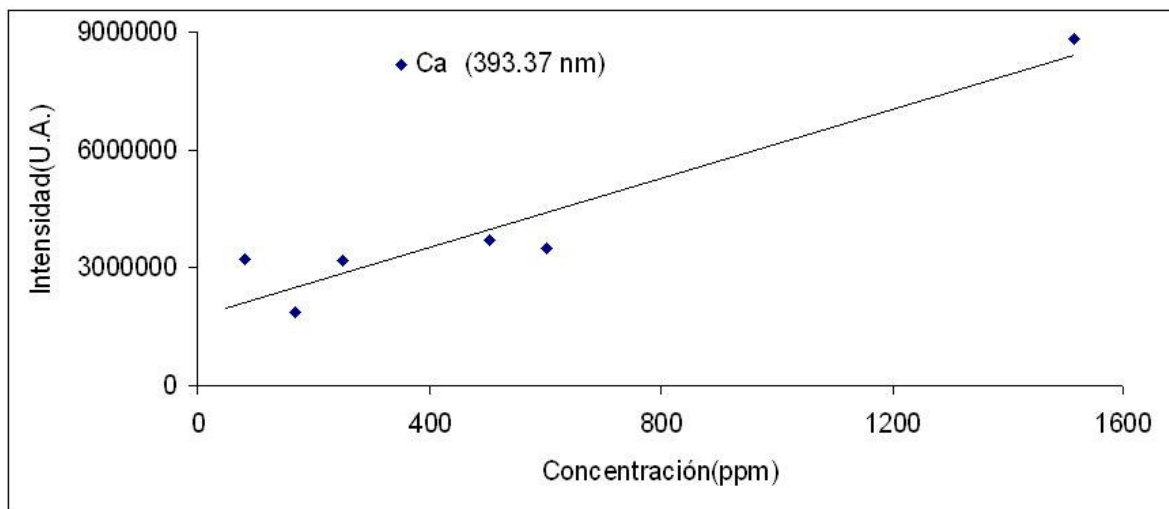
$$C_{Ti(334,9)ICP} = (A_{339,9ICP} - 6853,6)/81,984 \quad R^2 = 0,6994 \quad (23)$$



**Figura 27.** Curva de calibración del calcio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultanea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

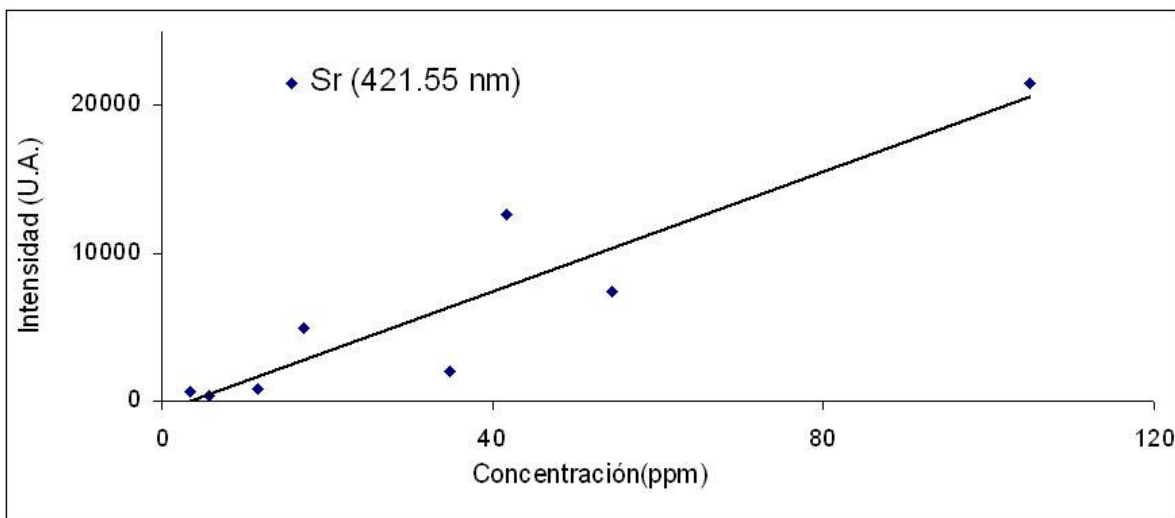
$$C_{Ca(393,4)LIBSSIM} = (A_{393,4LIBSSIM} - 114911) / 531,03 \quad R^2 = 0,9465 \quad (24)$$



**Figura 28.** Curva de calibración del calcio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultanea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

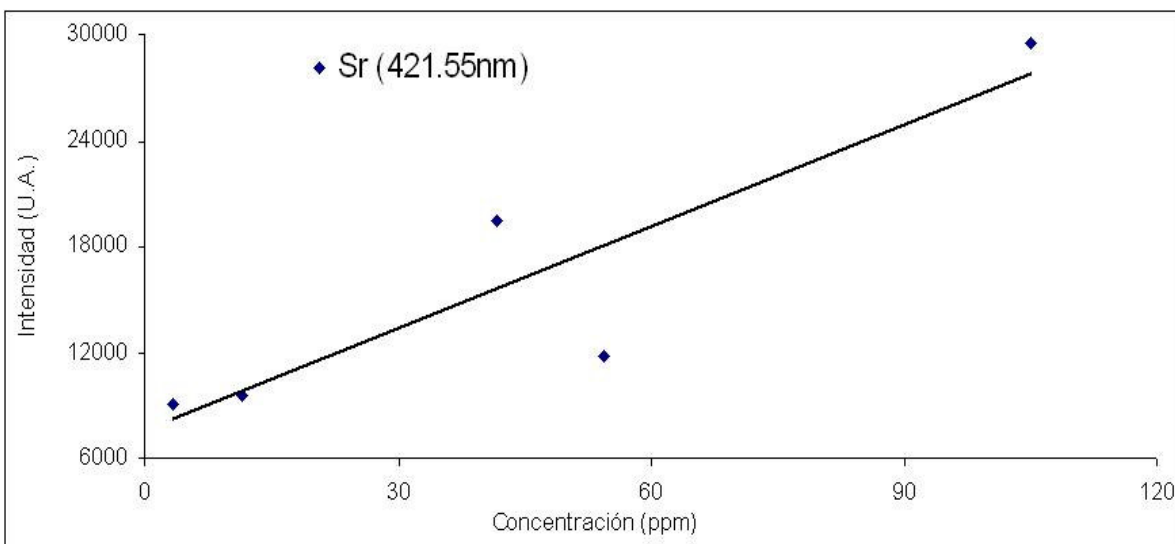
$$C_{Ca(393,4)ICPs} = (A_{393,4ICP} - 2E6) / 4386,7 \quad R^2 = 0,9021 \quad (25)$$



**Figura 29.** Curva de calibración del estroncio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultánea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

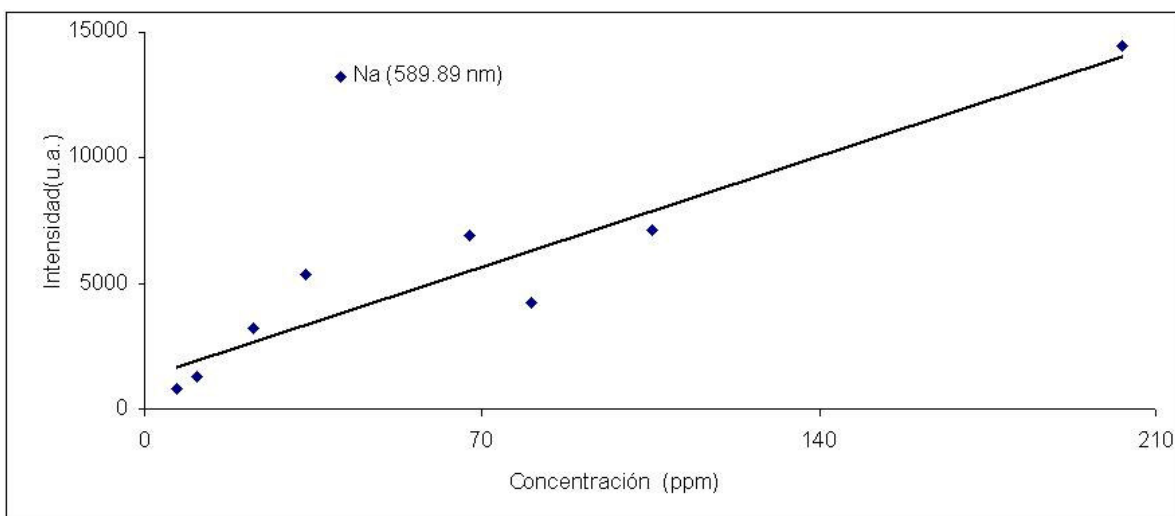
$$C_{Sr(421,55)LIBSSIM} = (A_{421,55LIBSSIM} + 639,78)/202,83 \quad R^2 = 0,8524 \quad (26)$$



**Figura 30.** Curva de calibración del estroncio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultánea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

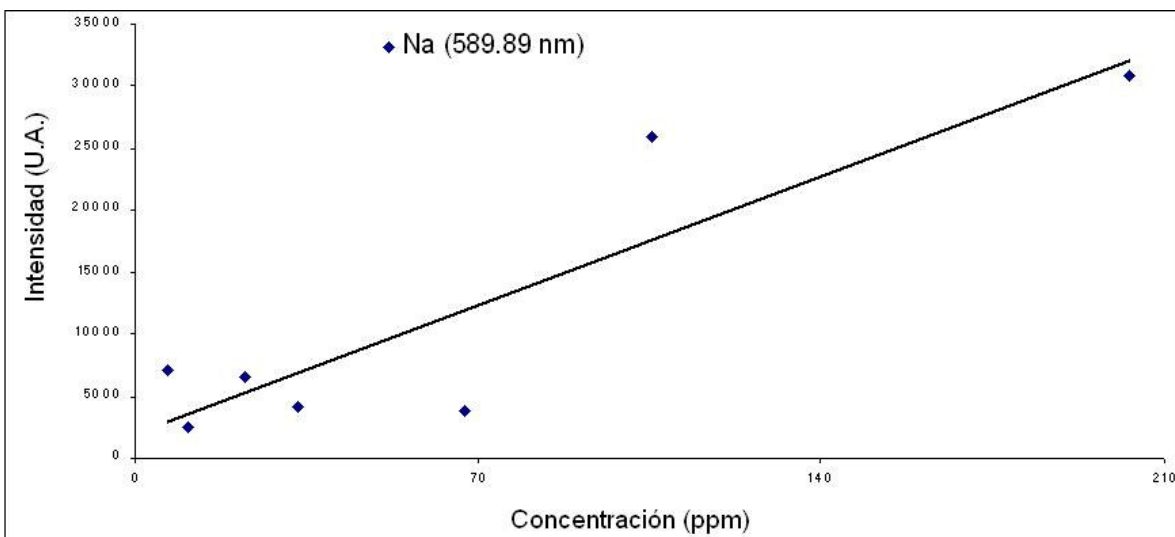
$$C_{Sr(421,55)ICP} = (A_{421,55ICP} - 7595)/192,43 \quad R^2 = 0,8085 \quad (27)$$



**Figura 31.** Curva de calibración del sodio, obtenida al efectuar la observación LIBS en el procedimiento de adquisición simultánea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

$$C_{Na(589,89)LIBSSIM} = (A_{589,89LIBSSIM} - 1236,7) / 63,146 \quad R^2 = 0,907 \quad (28)$$



**Figura 32.** Curva de calibración del sodio, obtenida al efectuar la observación LA-ICP-AES en el procedimiento de adquisición simultánea.

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

$$C_{Na(589,89)ICP} = (A_{589,89ICP} - 2005,9) / 148,37 \quad R^2 = 0,7981 \quad (29)$$

## 5.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO

Para verificar la validez analítica del método LIBS en atmósfera de aire se analizaron las estándares certificados NIST SRM 1632b (carbón subbituminoso) y 1635 (carbón bituminoso).

Se efectúa también una comparación de las concentraciones obtenidas por las técnicas implementadas con los resultados de la aplicación del análisis por absorción atómica realizados en el laboratorio de química de la dirección de servicios geológicos de INGEOMINAS (Bogotá) para las muestras de carbón: Cucunubá, Jagua de Ibirico, Bituminoso medio volátil y Bituminoso bajo volátil. Posteriormente se evaluaron 10 muestras correspondientes a 5 carbones colombianos de diferentes procedencias.

Los resultados de la cuantificación de los elementos de interés en las muestras mencionadas se pueden observar en las tabla 6 y 7. Las curvas de calibración se encuentran en la sección 5.3.

Dado que en las líneas potasio se encuentran interferidas por líneas de argón de intensidad muy alta, este elemento solo fue determinado utilizando la técnica LIBS en atmósfera de aire.

**Tabla 6.** Análisis cuantitativo de muestras de carbones colombianos y estándares certificados NIST, utilizando la técnica LIBS en atmósfera de aire.

Elemento	Concentración de elementos de interés en muestras (ppm)												
	P1	C1	M1	B1	J1	C2	M2	J2	B2	M3	G1	S1	S2
Mg	472.9	305.9	239.6	192.8	844.7	498.3	626.9	816.4	310.1	147.0	285.5	596.4	765.0
Si	3875.6	4012.9	4645.1	1787.8	3007.9	29787.3	24526.7	31599.2	7003.3	19528.4	2219.0	2014.9	23328.3
Al	4624.5	2357.3	7999.6	7897.1	4111.5	11499.0	13018.2	1330.0	16838.9	6487.4	13583.6	4567.5	7998.8
Ti	38.7	29.6	561.9	186.4	318.5	4010.0	1359.9	243.6	1209.3	133.6	315.6	276.1	238.2
Sr	93.5	33.6	374.8	34.2	84.9	251.3	1539.1	191.3	86.8	83.9	14.8	150.8	390.2
Ca	700.4	411.6	121.0	974.1	1107.0	1753.6	1027.5	983.8	874.3	1082.8	1327.7	921.7	400.4
Na	663.3	2058.2	1464.6	310.2	683.5	469.4	103.9	260.7	76.0	202.0	44.2	1258.0	1784.6
K	13568.8	18834.8	2047.2	5546.3	5329.8	2923.3	6948.7	10504.7	294.3	2958.5	0	7181.5	0

P1 = Paipa (pastilla)  
 C1 = Cucunuba (pastilla)  
 M1 = Bituminoso medio volátil (pastilla)  
 B1 = Bituminoso bajo volátil (pastilla)  
 J1 = Jagua M-40 (pastilla)  
 C2 = Cucunuba (cristal obtenido por extracción manual de un fragmento de tamaño y forma adecuados)  
 M2 = Bituminoso medio volátil (cristal obtenido por extracción manual de un fragmento de tamaño y forma adecuados)  
 J2 = Jagua M-40 (cristal obtenido por extracción manual de un fragmento de tamaño y forma adecuados)  
 B2 = Bituminoso bajo volátil (cristal obtenido por extracción manual de un fragmento de tamaño y forma adecuados)  
 M3 = Bituminoso medio volátil (cristal obtenido por maquinado en torno de un fragmento de carbón)  
 G1 = grafito (pastilla)  
 S1 = SRM1635 (pastilla)  
 S2=SRM1632B (pastilla)

Se puede notar que para la mayoría de los elementos, la concentración determinada tiene valores más elevados para cristales que para pastillas. Los valores de concentración de las muestras de carbón bituminoso medio volátil obtenidas como cristal no tienen la equivalencia esperada, lo cual sugiere que alguno de los dos métodos puede ser inadecuado para la preparación de muestras para su análisis por LIBS en atmósfera de aire.

Tampoco se observa la equivalencia esperada entre una muestra de carbón preparada como pastilla y su correspondiente cristal. Lo cual se debe a las diferencias entre el grado de aglomeración, que resultan en diferentes formas de interaccionar con la radiación láser.

Los valores cero corresponden a muestras donde no se registro señal analítica en el espectro.

**Tabla 7.** Análisis cuantitativo de muestras de carbones colombianos y estándares certificados NIST, utilizando observación simultánea LIBS en atmósfera de argón y LA-ICP-AES.

ELEMENTO	Concentración de elementos de interés en muestras (ppm)			
	M1(LIBS) (ppm)	M1 LA-ICP-AES	B1 LIBS	B1 LA-ICP-AES
Mg	32.3	110.5	50.6	206.0
Si	2105.8	30993.4	2592.8	40184.7
Al	2245.5	44824.5	1860.3	29244.7
Ti	148.7	1691.1	88.8	1300.8
Sr	22.9	524.4	12.1	351.2
Ca	59.7	1641.3	139.7	185.8
Na	560.6	3430.6	342.4	2699.3

M1=Bituminoso medio volátil (pastilla).  
B1=Bituminoso bajo volátil (pastilla).

En general se observa que las concentraciones que arrojan cada una de las técnicas es mayor para LA-ICP-AES que para LIBS en atmósfera de argón.

A continuación se hace una comparación de los resultados obtenidos con los datos que arroja el análisis por absorción atómica

**Tabla 8.** Resultados obtenidos por diferentes técnicas de análisis elemental para varias muestras de carbones colombianos.

Elemento	Concentración para cada muestra (ppm)											
	CUCUNUBA		JAGUA DE IBERICO		BITUMINOSO BAJO VOLATIL				BITUMINOSO MEDIO VOLATIL			
	A.A.	LIBS aire	A.A.	LIBS aire	A.A.	LIBS aire	LIBS argón	LA-ICP-AES	A.A.	LIBS aire	LIBS argón	LA-ICP-AES
<b>Magnesio</b>	16.0	305.9	57.0	844.7	9.0	192.8	50.6	206.0	10.0	239.6	32.3	110.5
<b>Silicio</b>	2311.8	4012.9	2594.3	30079.0	2700.3	1787.8	2592.8	40184.7	2682.5	4645.1	2105.8	30993.4
<b>Aluminio</b>	1540.0	2357.3	1220.0	4111.5	1530.0	7897.1	1860.3	29244.7	1595.0	7999.6	2245.5	44824.5
<b>Titanio</b>	97.2	29.6	130.8	318.5	1.8	186.4	88.8	1300.8	1.2	561.9	148.7	1691.1
<b>Calcio</b>	61.5	33.6	107.4	84.9	30.5	34.2	12.1	351.2	47.5	374.8	22.9	524.4
<b>Estroncio</b>	22.0	411.6	5.1	1107.0	5.1	974.1	139.7	185.8	5.1	121.0	59.7	1641.3
<b>Sodio</b>	30.0	2058.2	17.0	683.5	44.0	310.2	342.4	2699.3	36.5	1464.6	560.6	3430.6
<b>Potasio</b>	31.0	18834.8	109.0	5329.8	40.0	5546.3	No medido	No medido	40.5	2047.2	No medido	No medido

En la tabla 8 se encuentran los datos de las concentraciones de los elementos de interés en cuatro carbones colombianos analizados por diferentes técnicas. Como ya se mencionó, el potasio solo fue analizado en este proyecto utilizando la técnica LIBS en atmósfera de aire.

Se puede observar que las concentraciones determinadas por absorción atómica son menores para la mayoría de los elementos determinados en los 4 carbones.

La imprecisión de los métodos implementados puede deberse a efecto matriz, puesto que los patrones fueron preparados con grafito, el cual tiene una estructura diferente al carbón y responde de manera diferente a la interacción con la radiación láser. Esto se evidencia al observar las muestras después de su irradiación; los patrones con grafito presentan cráteres homogéneos, mientras que en las muestras de carbón (estándares 1632b y 1635) se observa una gran área de la cual ha sido extraída la muestra sin que se pueda establecer los límites entre cráteres pertenecientes a la irradiación para una adquisición.

### **5.3. EVALUACIÓN DE LA REPETIBILIDAD**

Para evaluar la repetibilidad de las dos técnicas implementadas (LIBS en atmósfera de argón y LA-ICP-AES), se compararon las intensidades de la línea 393,37 (nm) del calcio, correspondientes a tomas experimentales hechas por triplicado (tabla 9 y 10) para muestras de carbón de Cucunubá, preparadas por cortes de cristal y fabricación de pastillas (solo carbón y mezcla 1 : 1 de carbón y grafito). De igual manera se evalúa la repetibilidad de 8 tomas sobre otra muestra de cristal Cucunubá, (tabla 11).

A continuación se muestra la nomenclatura de las Muestras utilizadas para observar repetibilidad:

- C1 =pastilla de carbón Cucunuba
- C2 = pastilla de carbón Cucunuba y grafito 1 : 1
- C3 = cristal de carbón Cucunuba
- G1= pastilla de Grafito espectroscópico
- V 1= vidrio comercial

Muestras (Intensidad de la línea Ca ( $\lambda=393,37$ nm))				
No. de Toma	C1	C2	C3	G1
1	8777	9002	14285	34000
2	6897	11227	20598	9000
3	9595	12735	18683	15000
Promedio	8423	10988	17855.3	19333.3

**Tabla 9.** Valores de intensidad en la técnica LIBS en atmósfera de argón para la línea de Calcio ( $\lambda=393,37$  nm) y su promedio.

Se observan pequeñas oscilaciones de la intensidad para las muestras designadas como C1, C2 y C3, para la muestra designada como G1 se observan mayores oscilaciones.

Intensidad de la línea Ca ( $\lambda=393,37$ nm)				
No.de Toma	C1	C2	C3	G1
1	20176448	4035368	1771816	457000
2	18865168	4020767	3285954	260000
3	21218459	4122517	3531989	334000
Promedio	20086691.7	4059550.67	2863253	350333.3

**Tabla 10.** Suma de la Intensidad de los frames 4 a 10 de la línea de Calcio ( $\lambda=393,37$  nm) en la técnica LA-ICP AES para tres tomas diferentes y su promedio.

En C1, C2 las oscilaciones de la intensidad no son significativas, para C3 y G1 se presentan variaciones que pueden deberse a variables no controladas en las condiciones experimentales.

Se observa que para C1 (pastilla de carbón) se obtiene la mayor intensidad, lo cual evidencia que durante el proceso de ablación se extrae mayor cantidad de muestra. Se puede inferir que las muestras en forma de pastillas son más susceptibles al impacto láser.

Intensidad de la línea Ca ( $\lambda=393,37$ nm)		
No. De toma	LA-ICP-AES	LIBS
1	2187169	18614
2	2417605	20820
3	2036642	23004
4	1771816	14285
5	3285954	20598
6	3531989	18683
7	3107208	14003
8	2595797	18894

**Tabla 11.** Suma de la Intensidad de los frames 4 a 10 de la línea de Calcio ( $\lambda=393,37$  nm) en la técnica LA-ICP-AES para ocho tomas diferentes; para una nueva muestra de carbón Cucunubá en forma de cristal.

## 6. CONCLUSIONES

- Se diseñaron e implementaron montajes experimentales para dos técnicas de análisis espectroscópico: LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) y LA-ICP-AES (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy); utilizando muestreo directo en fase sólida por ablación láser.
- Se desarrollaron dos métodos para la preparación de muestras sólidas con superficies homogéneas y mínima manipulación de estas, lo cual reduce el riesgo de introducir contaminación y hace que la técnica de análisis sea mas versátil.
- El método de análisis multielemental LIBS en atmósfera de aire que ha sido implementado en este proyecto, tiene baja precisión; dado que los valores de concentración obtenidos usando la técnica implementada son diferentes a los valores reportados en el certificado de análisis NIST (tabla 5). El único elemento que presenta una buena precisión es el aluminio, elemento para el cual el porcentaje de error respecto del valor reportado es del 6,4%.
- Las técnicas implementadas poseen la ventaja de permitir el análisis elemental de muestras sólidas de manera sencilla y rápida, dado que solo es necesario poner la muestra en una cámara en la cual pueda ser irradiada por un pulso láser.
- Las técnicas implementadas pueden ser usadas para la identificación de elementos en carbones colombianos, como método ágil para determinar la presencia de elementos en diferentes etapas de procesos de transformación de carbón, sin necesidad de efectuar transformaciones en éste.

- Al determinar la concentración de los elementos de interés en muestras de igual procedencia, preparadas por métodos diferentes, utilizando la técnica LIBS en atmósfera de aire; se observan las siguientes relaciones: Para la muestra Cucunubá, todas las concentraciones (excepto el potasio y el sodio) determinadas en la pastilla son mayores que las obtenidas del cristal. Para la muestra bituminoso medio volátil, el cristal obtenido manualmente solo presenta una concentración menor que la determinada de la pastilla para el sodio, mientras que en el cristal obtenido por maquinado en torno y corte transversal no se observa una tendencia entre las concentraciones al compararlas con la pastilla. Esto sugiere que este último procedimiento puede no ser adecuado para la preparación de muestras para análisis espectroscópico.
- Las concentraciones obtenidas por la técnica LA-ICP-AES son mayores que las determinadas por LIBS en atmósfera de argón, lo que significa que la primera técnica tiene una mayor sensibilidad.
- Todas las concentraciones determinadas por LA-ICP-AES son uno o dos ordenes de magnitud más grandes que las registradas por absorción atómica.
- Se comprobó que las técnicas implementadas tienen una buena repetibilidad. Para la técnica LIBS las oscilaciones son mayores que para la técnica LA-ICP-AES, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura [5](#), [6](#), [10](#).

## 7. RECOMENDACIONES

- Construir curvas de calibración con estándares de diferentes procedencias, haciendo posible eliminar el error que implica la elaboración de patrones por diluciones sucesivas.
- Mejorar el diseño de la celda de ablación a una que asegure la uniformidad del flujo de gas de arrastre dentro de esta y facilite la manipulación de la muestra introducirla en el portamuestra.
- Utilizar como detector una cámara intensificada (ICCD), la cual permite registrar señales de elementos que no son observados con el detector usado en este proyecto. De igual manera sería interesante la información que se obtendría con un detector con resolución temporal.
- Realizar estudios detallados acerca de las diferencias entre los estados de aglomeración de las muestras obtenidas por los métodos desarrollados.
- Desarrollar nuevos proyectos de investigación en los cuales se apliquen las técnicas implementadas para el análisis de otros materiales de interés tecnológico y de procesos industriales.

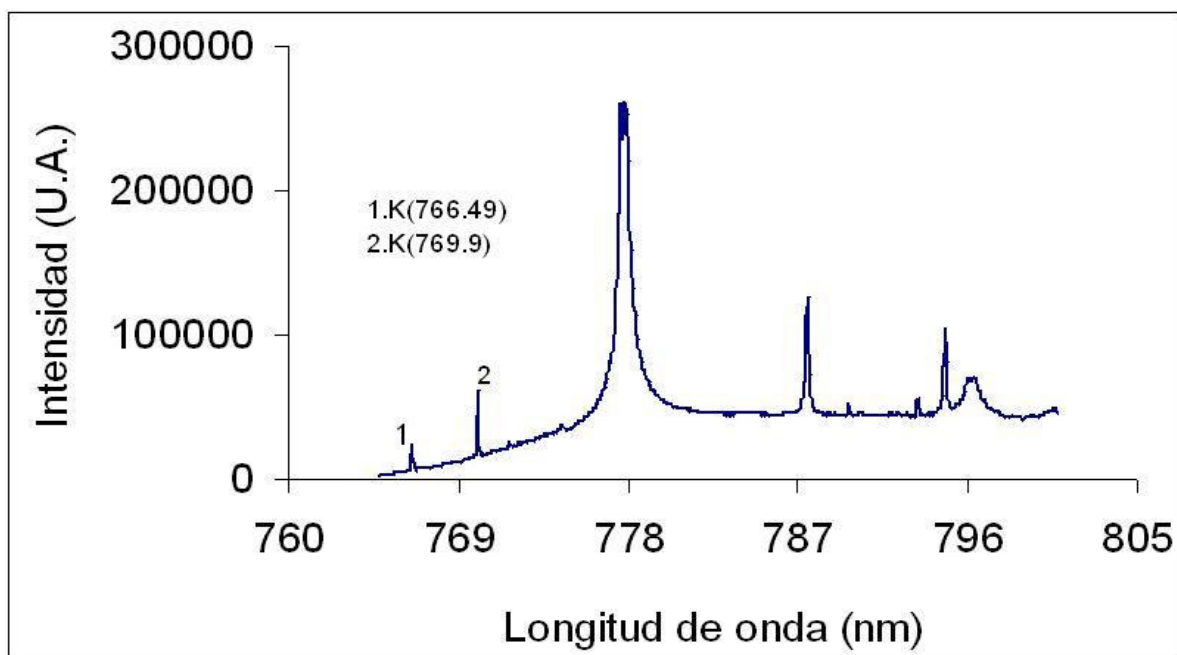
## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. AYA-RAMÍREZ.O. MEJÍA E. VILLAR A. MACÍAS C. HURTADO N. PARRA C. “Informe final Caracterización Espectroscópica de Carbones Colombianos” a Colciencias Fonc Bucaramanga. COLOMBIA (1994).
2. O AYA-RAMÍREZ E MEJÍA R CABANZO J FONSECA D PADILLA. “Análisis de elementos en carbones colombianos, por espectroscopía de emisión atómica con plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-AES)” Informe Final a COLCIENCIAS - MINERALCO Septiembre 1999.
3. E. MEJIA Y O. AYA-RAMIREZ, Implementación de un método de analítico por espectroscopía de emisión, utilizando una línea de fotodiodos como detector en el análisis de metales en carbones colombianos, Bucaramanga : UIS, 1994.
4. C. H. MACIAS, A. VILLAR Y O AYA-RAMIREZ, “Análisis espectroscópico de minerales en carbones colombianos”, Bucaramanga : UIS, 1994, 128p.
5. CHADWICK, B. L. and BODY, D. Development and commercial Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Chemical Analysis Technology in the Coal Power Generation Industry. Appl. Spectrosc. 56 (2002), 1, 70-74.
6. MILLER, J. C. Laser blation, Principles and Applicatios. Berlin : Sringer-Verlag, 1994, 185p.
7. SNEDDON, J. THIEM, T. L. and LEE Yong-ill. Lasers in Analytical Spectroscopy, Roma : VCH, 1997, p. 125-235.
8. <http://teamd.lbl.gov/> Lawrence Berkeley National Laboratory, Environmental Energy Technologies Division, Team Destructo

9. ZHENG Zhi-Yuan *et. al.* Effects of Confined Laser Ablation on Plasma Propulsión. Chinese Physics Letters, Vol. 22, 7 (2005), 1725-1728.
10. BÄUERLE D. Laser Processing and Chemistry. 3 Ed. Berlin : Springer-Verlag, 2000, 788 p.
11. RUBAHN, G.-H. Laser Applications in Surface Science and Technology. Chichester : John Wiley & Sons, 1999, 336 p.
12. MONTASER, A. and GOLIGHTLY, D. W. Inductively Coupled Plasmas in analytical Atomic Spectrometry. 2 Ed. VCH : New York, 1992. 1017 p.
13. WENDT R. H. and FASSEL V. A, Analytical. Chemistry, **37**, 920-923, 1965.
14. GROOVE, E. L. Analytical Spectroscopy Series, volume 1, Part I: Emission spectroscopy. Marcel Dekker : New York, 1971, 401 p.
15. WHIFEN, D. H. Spectroscopy. 2 Ed, London : Longman, 1971, 205p.
16. [www.iupac.org/publicatios/analytical\\_compendium/](http://www.iupac.org/publicatios/analytical_compendium/)
17. MORCILLO, J. ORZA, J. M. Espectroscopia: Estructura y Espectros Atómicos. Madrid : Alambra, 1979.
18. ASTM D 121-01a. Estándar Terminology of Coal and Coke. ASTM : West Conshohocken, 2002.
19. ASTM D 388-99<sup>s1</sup>. Estándar Clasificación of Coals by rank. ASTM : West Conshohocken, 2002.

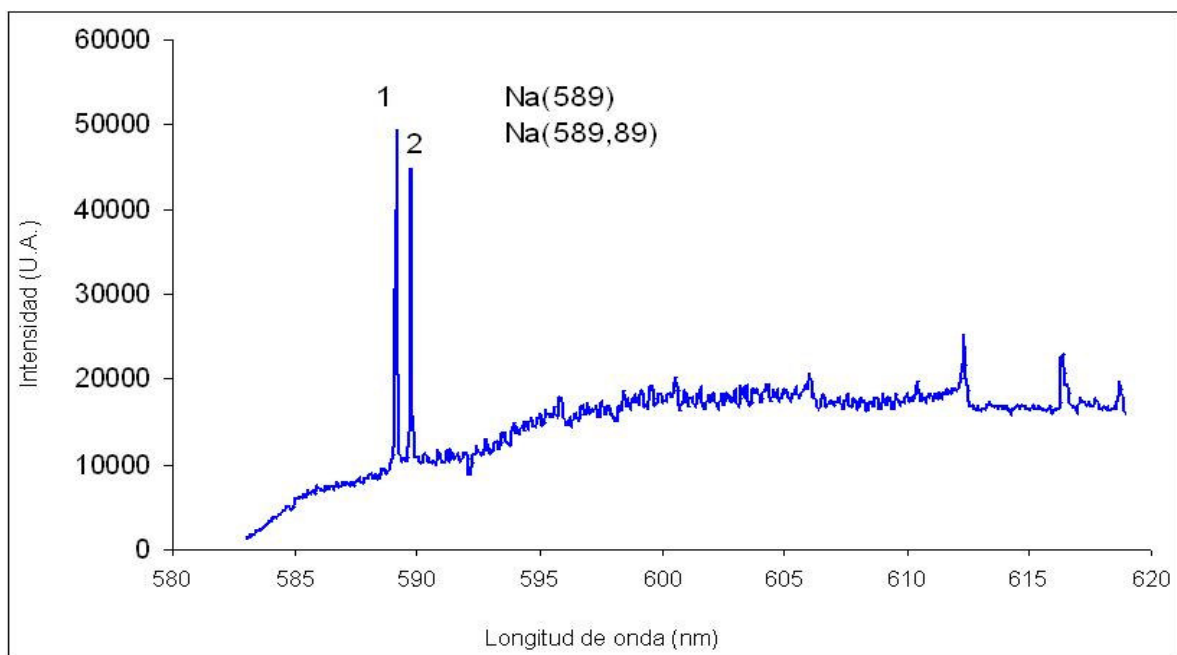
20. AYA O., CABANZO R., MEJÍA E., PADILLA D., FONSECA J. "Informe Final Análisis de elementos en carbones colombianos por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Generado por Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)".
21. ZAIDEL, A. N. et. al. Tables of Spectral Lines. IFI/PLENUM : New York, 1970, 782p.
22. BOUMANS, P. W. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part 1 Methodology, Instrumentation and Performance. John Wiley & Sons : New York, 1987, p 393-401.
23. INGEOMINAS. El Carbón Colombiano, Recursos Reservas y Calidad. INGEOMINAS-MINERCOL : Bogota, 2004. 470 p.

**ANEXO 1.**  
**ESPECTROS REGISTRADOS DEL ESTÁNDAR NIST SRM 1632b**

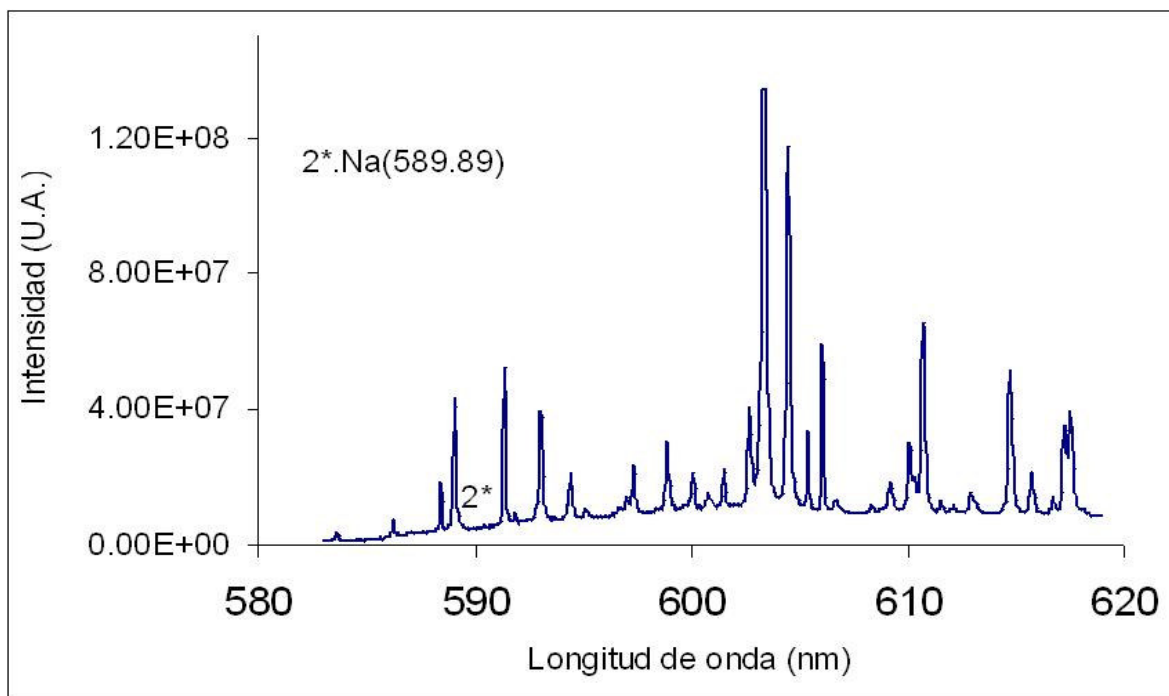


**Figura A.1.** Ventana 790, líneas de potasio (LIBS en atmósfera de aire).

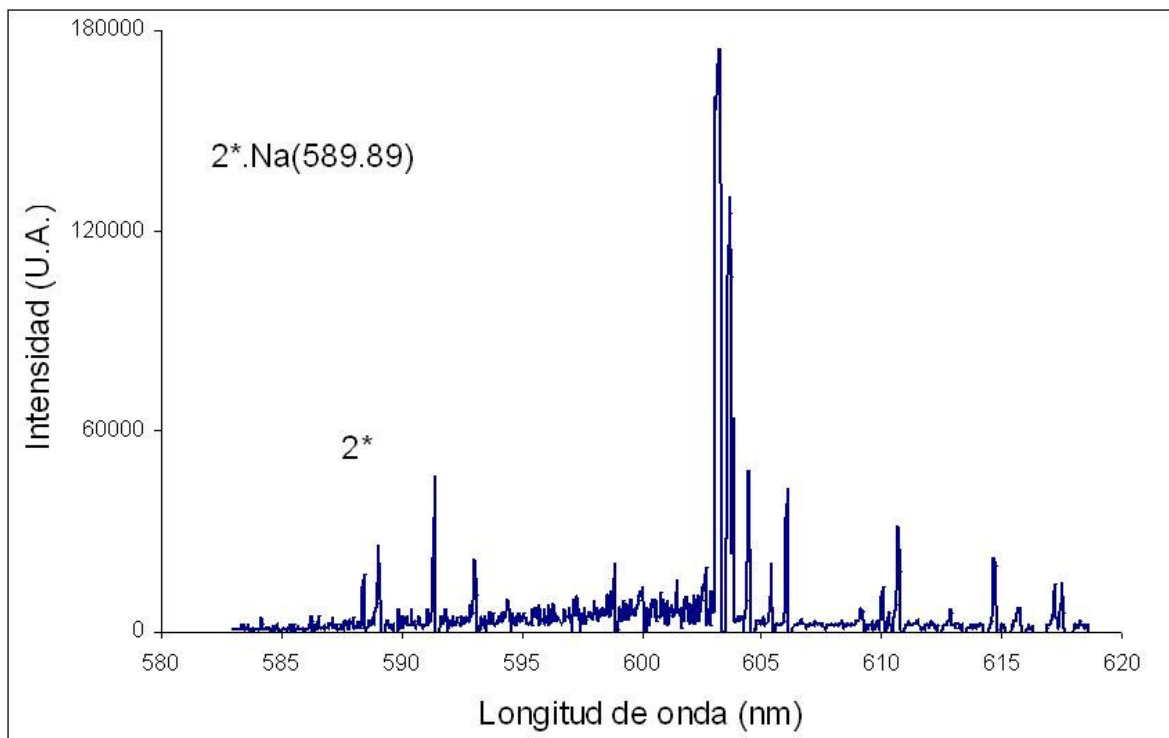
Debido a que no se registró señal analítica para el potasio en esta ventana, el espectro presentado corresponde al estándar NIST SRM 1635.



**Figura A.2.** Ventana 602, líneas de sodio (LIBS en atmósfera de argón)



**Figura A.3.** Ventana 602, líneas de sodio (LA-ICP-AES, espectro suma)



**Figura A.4.** Ventana 602, líneas de sodio (LA-ICP-AES, espectro resta)

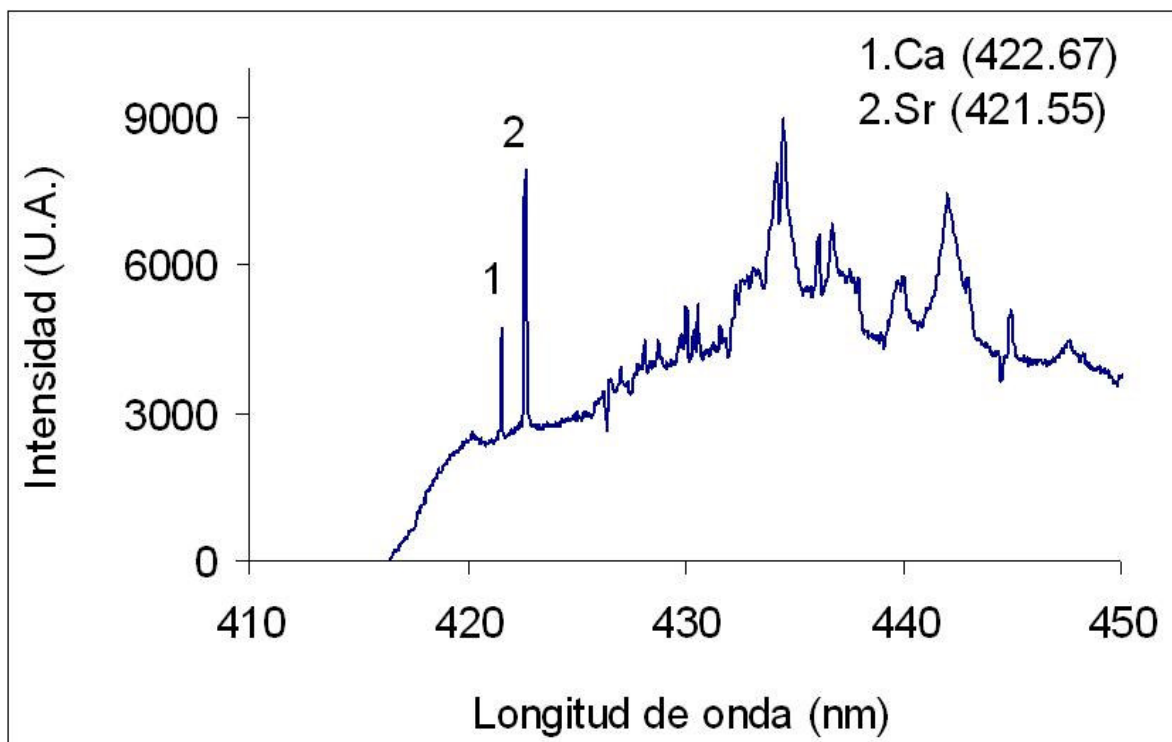


Figura A.5. Ventana 438, línea de estroncio y calcio (LIBS en atmósfera de argón)

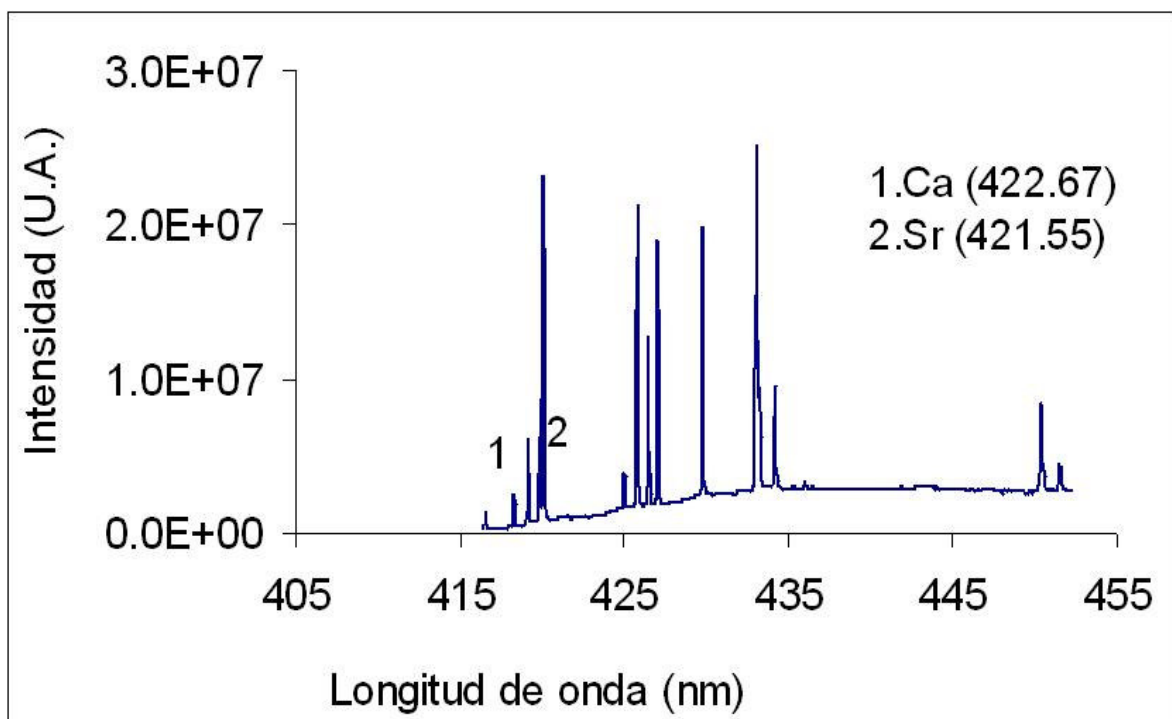
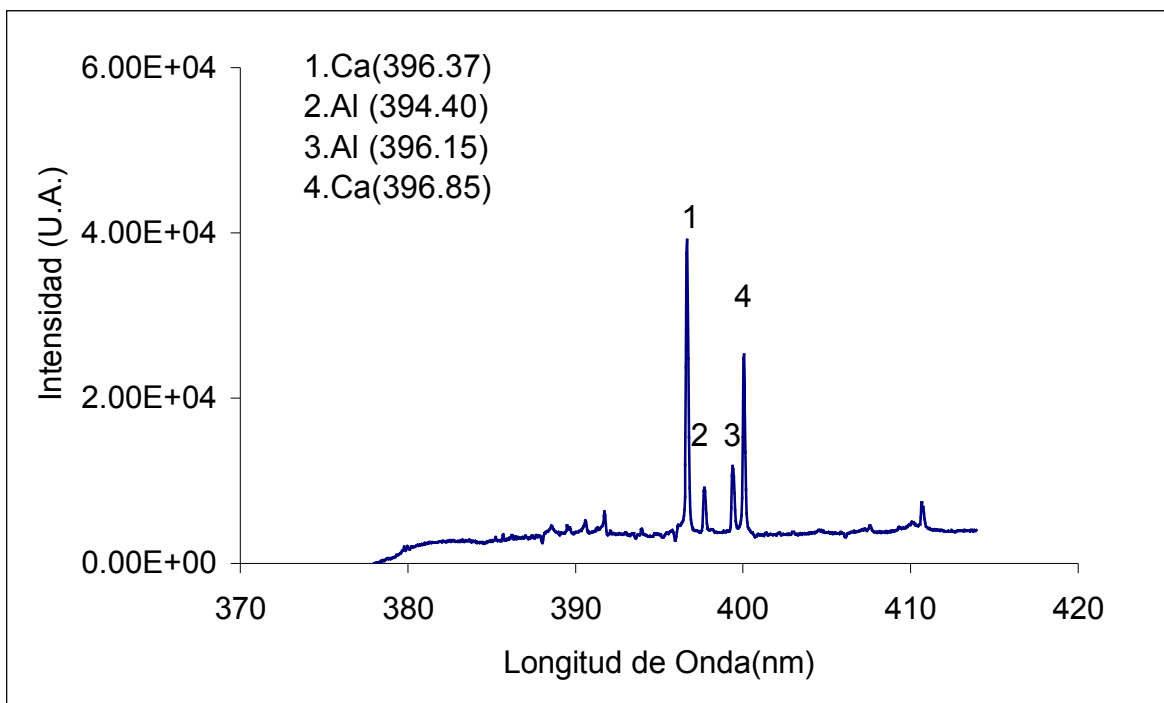
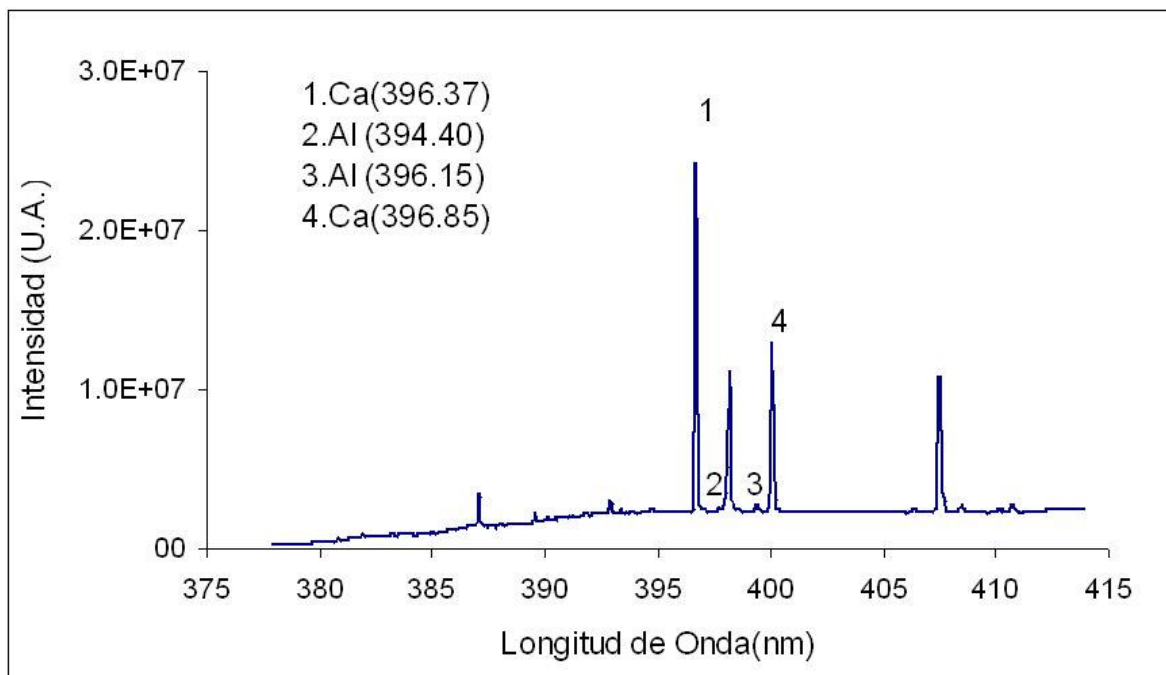


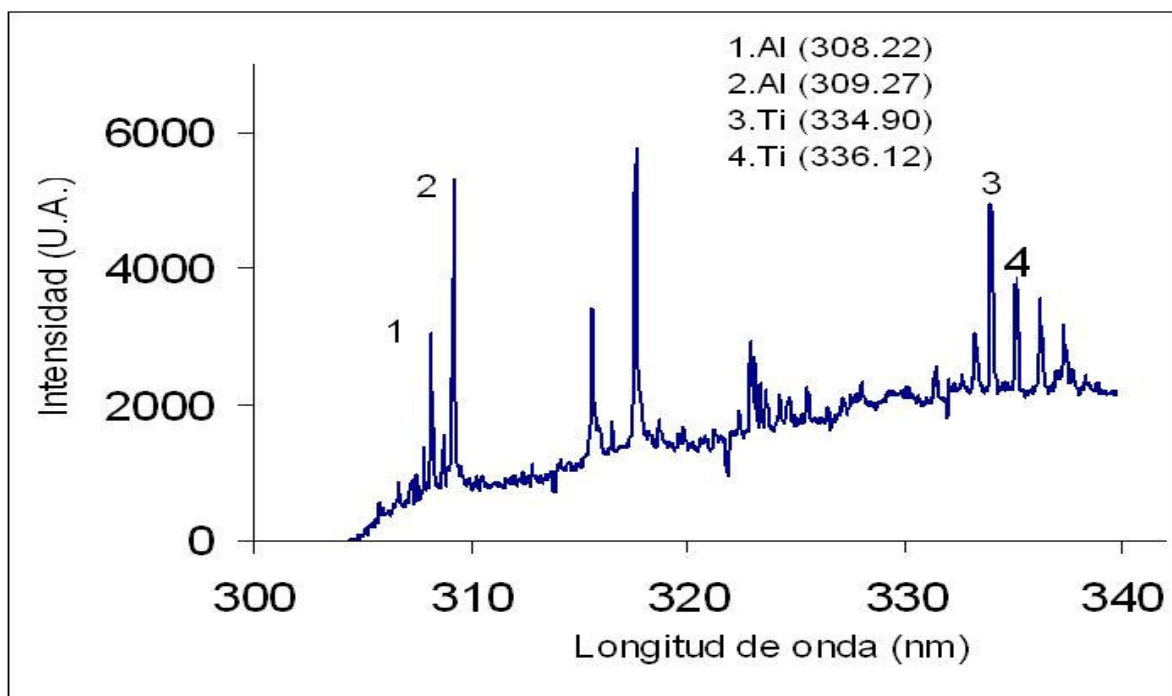
Figura A.6. Ventana 438, línea de estroncio y calcio (LA-ICP-AES, espectro resta).



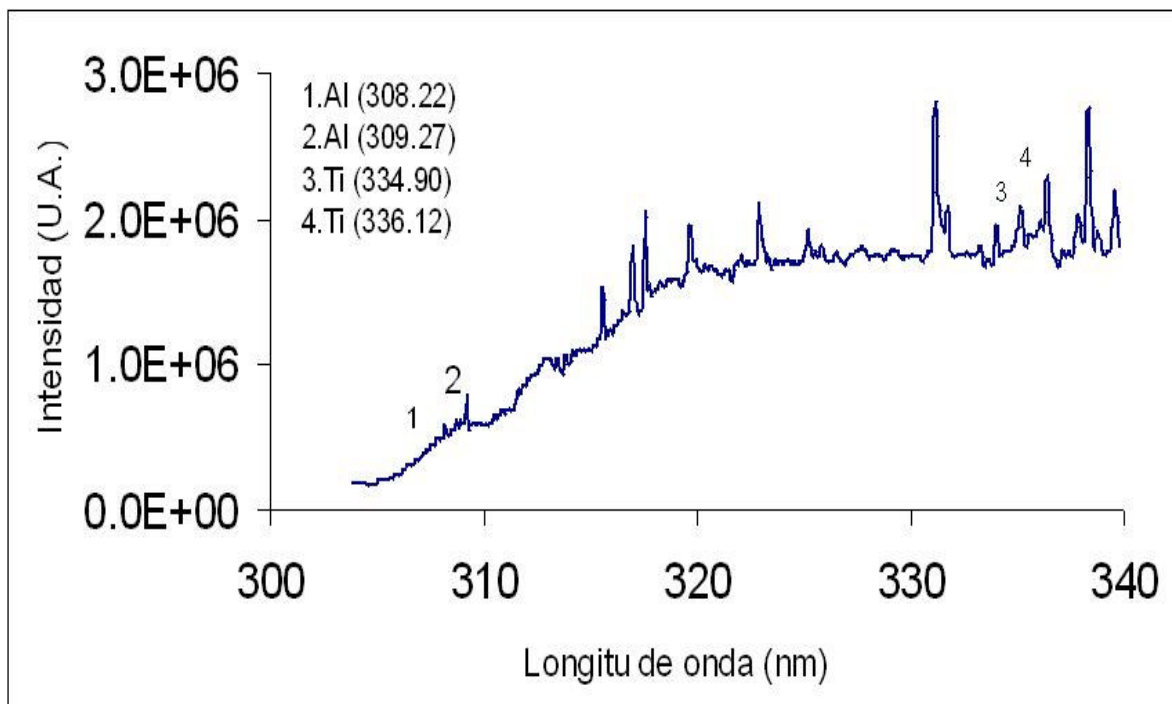
**Figura A.7.** Ventana 396, líneas de calcio y aluminio (LIBS en atmósfera de argón).



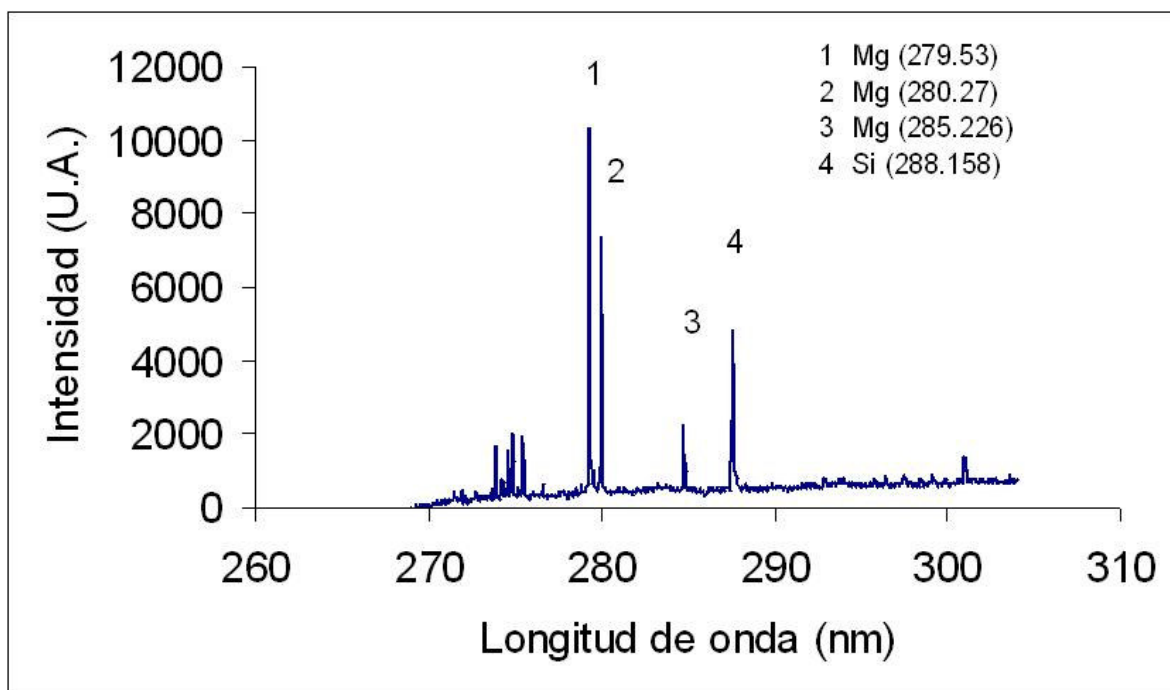
**Figura A.8.** Ventana 396, líneas de calcio y aluminio (LA-ICP-AES, espectro resta)



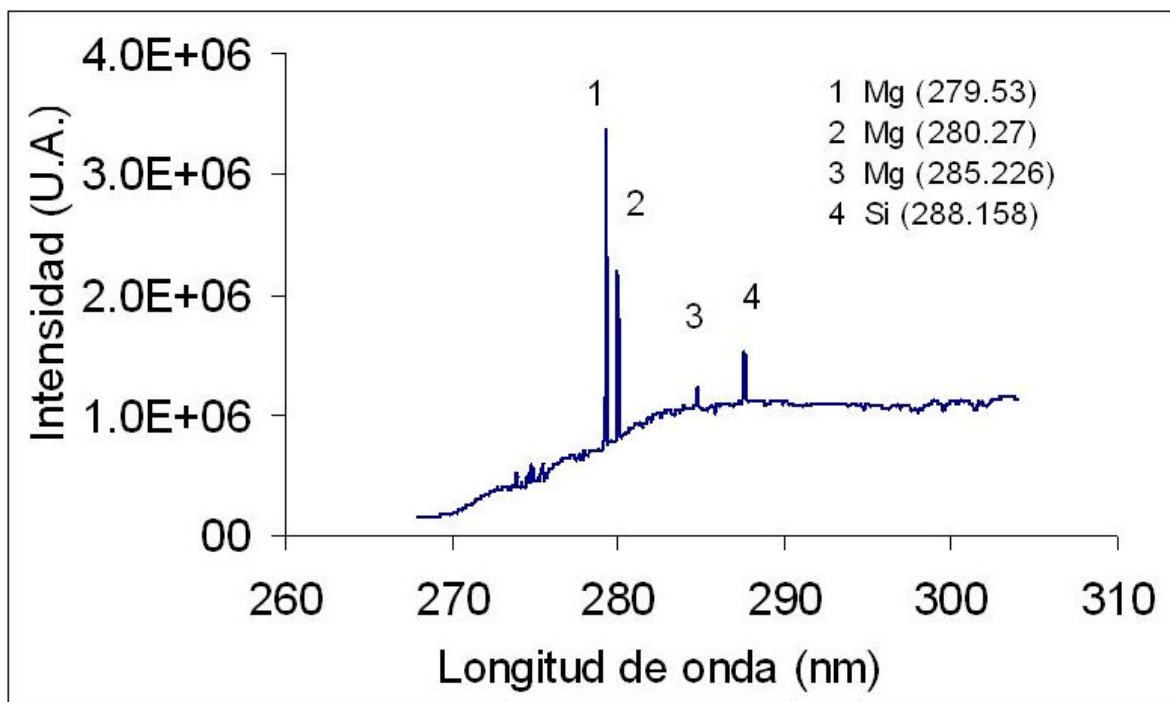
**Figura A.9.** Ventana 326 líneas de aluminio y titanio (LIBS en atmósfera de argón).



**Figura A.10.** Ventana 326 líneas de Al y Ti (LA-ICP-AES, espectro suma).



**Figura A.11.** Ventana 290 líneas de magnesio y silicio (LIBS en atmósfera de argón).



**Figura A.12.** Ventana 290 líneas de magnesio y silicio (LA-ICP-AES espectro suma)