

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

ANÁLISIS ELEMENTAL SEMICUANTITATIVO DE LAS CENIZAS VOLCÁNICAS DE LAS POBLACIONES ALEDAÑAS AL VOLCÁN TUNGURAHUA DEL PERÍODO ERUPTIVO 2008-2010, MEDIANTE EL USO DE ESPECTROSCOPIA LIBS (LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY).

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

GEOVANNA ELIZABETH VÁSQUEZ LARA

geovababy@hotmail.com

DIRECTOR: CESAR COSTA VERA, Ph.D.

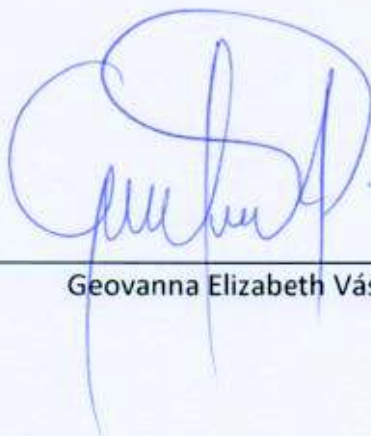
cesar.costa@epn.edu.ec

QUITO, JUNIO 2018

DECLARACIÓN

Yo, Geovanna Elizabeth Vásquez Lara, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.



Geovanna Elizabeth Vásquez Lara

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Geovanna Elizabeth Vásquez Lara bajo mi supervisión.



Cesar Costa Vera Ph.D.

DIRECTOR DEL PROYECTO

DEDICATORIA

A la mujer más espectacular, dulce, luchadora, valiente, amorosa, dedicada, comprensiva, abnegada, constante, única e invencible ante la vida que puede haber en el universo entero, mi madre Eliza Guadalupe Lara Ortega, por todo su amor, por su apoyo cuando me sentía acabada, por ayudarme en cada aspecto de mi vida, por mostrarme el camino y enseñarme que a pesar de caer y fallar puedo levantarme y continuar luchando incansablemente por mis sueños, gracias por guiarme en este largo camino mamita linda.

A la personita que fue mi motivación, mi compañera, y mi razón de vivir para ser mejor siempre, a mi hija Victoria Elizabeth Enríquez Vásquez, mirarte es sentir que vuelvo a nacer en tus ojos muñeca, quien ilumina mis momentos más oscuros con un beso y con un “tu puedes mamita”, gracias a ti me he convertido en una mejor persona, gracias por existir princesa. Es prácticamente imposible plasmar tanto sentir en palabras, no existen todavía las letras que me permitan explicarte cuánto te amo, y todo el agradecimiento que te tengo por haber tocado mi existencia, transformado mi mente, y curado mi corazón por siempre.

A mi padre que a su modo me impulso a ser mejor cada día y me cuida desde el cielo.

“El triunfador persevera con agrado en la lucha lacerante, sabe que su valor no estriba en los éxitos que ha logrado y acumulado, si no, en las veces que se ha levantado de sus fracasos”.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer con mucho cariño a mi mami Eliza, a mi hermana Katy que siempre me apoyaron en los momentos más duros de mi vida, a mi hija Victoria por creer siempre en mí, por no dejarme desmayar, a mis abuelitos que desde el cielo me cuidan y me dan fuerzas para seguir.

A Jorge Enríquez, por apoyarme incondicionalmente toda mi carrera, por ayudarme y facilitarme todo cuanto a su alcance estuvo para que yo pueda llegar a dar este paso en mi vida, gracias infinitas por todo.

A toda mi familia que siempre creyeron en mí, muchas gracias Charito por todo el apoyo.

Agradezco de manera muy especial al Dr. Cesar Costa por no dejar de confiar en mí y tenerme tanta paciencia a lo largo del tiempo, fue como un segundo padre para mí, muchas gracias Doctor, sin usted no hubiera podido lograr todo esto.

Agradezco al Dr. Diego Díaz Pace quien a la distancia fue un pilar muy importante en el desarrollo de este trabajo, un gran amigo que siempre me presto una mano y su ayuda incondicional, sin importar la hora ni la distancia, gracias mi querido Diego.

Quiero agradecer a la Dra. Silvana Hidalgo del Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional por proporcionarme el material y bibliografía para este trabajo. A la Dra. Martha Romero del Instituto Nacional de Patrimonio Cultural por abrirme las puertas de su laboratorio y por su ayuda en este trabajo.

Gracias Escuela Politécnica Nacional por mi formación y por la oportunidad de ser quien soy ahora.

Gracias queridos amigos, quienes siempre con una palabra calurosa me impulsaron a seguir, Gracias Valeria Quevedo, por ser un angelito para mí. Gracias Cristina Pambabay por creer en mí siempre.

Gracias a mi perrita Saskya quien siempre con su cariño incondicional me recibía y me acompañaba días y noches enteros, a lo largo de toda mi carrera.

Gracias a la vida por mostrarme días muy oscuros, gente buena y mala de donde uno siempre debe sacar lo mejor, por mostrarme que el arte y la ciencia van de la mano.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	1
ÍNDICE DE FIGURAS	3
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	5
RESUMEN	6
ABSTRACT.....	8
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Objetivo General	3
1.2. Objetivos Específicos.....	3
1.3. Desarrollo del Trabajo	4
2. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPÍA DE PLASMA INDUCIDO POR LASER (LIBS) CON Y SIN CALIBRACIÓN	5
2.1. El Plasma en LIBS.....	5
2.1.1. Evolución Temporal del Plasma LIBS	7
2.1.2. Grado de Ionización del Plasma.....	8
2.1.3. Opacidad del Plasma	9
2.1.4. Fenómeno de Auto-absorción	9
2.1.5. Fenómeno de Auto-inversión	10
2.2. Forma de las Líneas Espectrales y Perfil de Línea	11
2.2.1. Ensanchamiento Stark y Doppler.....	11
2.2.2. Ensanchamiento Instrumental.....	12
2.2.3. Ensanchamiento Natural	12
2.2.4. Forma Final de una Línea Espectral: Perfil de Voigt.....	12
2.2.5. Efecto Matriz	13
2.3. Análisis Cualitativo con LIBS	14
2.4. Análisis Cuantitativo con LIBS.....	15
2.5. Consideraciones Muestrales.....	16
2.6. Análisis LIBS sin métodos de calibración (CF-LIBS)	17
2.6.1. Fundamentos de la Técnica CF-LIBS.....	17
2.6.2. Algoritmo CF-LIBS.....	25
2.7. Algoritmo de Corrección para la Auto-absorción	28
2.8. Técnica Espectroscopía Dispersiva de Energía de Rayos X (EDS)	30
2.9. Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente	30

3.	MÉTODO EXPERIMENTAL.....	31
3.1.	Instrumentación.....	31
3.1.1.	Sistema LIBS.....	31
3.2.	Metodología de Preparación de Muestras.....	33
3.2.1.	Selección de Muestras.....	33
3.2.2.	Muestras para Análisis LIBS.....	36
3.2.3.	Muestras para Análisis EDS.....	38
3.2.4.	Determinación del Mejor Método de Preparación de Muestras para LIBS.	40
3.3.	Análisis Cualitativo y Cuantitativo de las Cenizas Volcánicas en LIBS.....	43
3.3.1.	Análisis de Espectros de Líneas de Emisión.....	44
3.3.2.	Análisis Cualitativo de las Cenizas Volcánicas en LIBS.....	45
3.3.3.	Cálculo de la Curva de Respuesta Instrumental.....	45
3.3.4.	Análisis Cuantitativo de las Cenizas Volcánicas con CF-LIBS.....	48
4.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	52
4.1.	Análisis Cualitativos y Cuantitativos con LIBS.....	52
4.2.	Análisis Comparativo de Concentraciones y Factores de Corrección.....	63
4.2.1.	Análisis Comparativo con la Técnica Espectroscopía Dispersiva de Energía de Rayos X (EDS) 63	
4.2.2.	Análisis por Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente.....	66
4.3.	Composición Elemental de las Cenizas Mediante CF-LIBS con Correcciones Sistemáticas 69	
5.	CONCLUSIONES.....	72
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	73
7.	ANEXOS.....	81
	Análisis Cuantitativo de las Cenizas del Volcán Tungurahua Mediante CF-LIBS.....	81
	Anexo A.....	81
	Anexo B.....	82
	Anexo C.....	83
	Anexo D.....	84
	ANEXO E.....	85
	Equipos Adicionales.....	85
	ANEXO F.....	90

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.- PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE LAS 5 LÍNEAS DEL ALUMINIO DE LA FIG. 6 INCLUYENDO SUS TRANSICIONES ENERGÉTICAS.	21
TABLA 2.- ESPECTRÓMETROS DEL ARREGLO DEL EQUIPO LIBS DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA EPN.	31
TABLA 3.- TABLA DE LAS 18 MUESTRAS DE CENIZAS VOLCÁNICAS. ORGANIZADAS POR FECHA Y LUGAR DONDE FUERON RECOLECTADAS.	34
TABLA 4.- MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS CENIZAS VOLCÁNICAS PARA EL ANÁLISIS EN LIBS.....	37
TABLA 5.- MUESTRAS DE LAS CENIZAS VOLCÁNICAS Y SU PESO UTILIZADAS PARA EL ANÁLISIS EDS.	38
TABLA 6.- ELEMENTOS IDENTIFICADOS CON PEAK ANALYSIS PARA “BILBAO 11 FEBRERO 2008” CON EL MÉTODO 1.....	41
TABLA 7.- COMPARACIÓN DE LAS MATRICES DE CORRELACIÓN DE LOS DIFERENTES MÉTODOS DE ANÁLISIS USADOS, EN AIRE Y ARGÓN.	43
TABLA 8.- LISTADO DE ELEMENTOS HALLADOS EN LAS CENIZAS VOLCÁNICAS.	45
TABLA 9.- NÚMERO DE LÍNEAS DE LOS ELEMENTOS, ASÍ COMO SU GRADO DE IONIZACIÓN DEL ANÁLISIS REALIZADO EN ARGÓN.	57
TABLA 11.- NÚMERO DE LÍNEAS DE LOS ELEMENTOS, ASÍ COMO SU GRADO DE IONIZACIÓN DEL ANÁLISIS REALIZADO EN AIRE.	58
TABLA 11.- COMPOSICIÓN ELEMENTAL EN PORCENTAJE DE MASA, DE LAS CENIZAS VOLCÁNICAS DEL TUNGURAHUA CON LIBS++, CON PREPARACIÓN DE MUESTRA CON EL MÉTODO 2 Y MÉTODO 4 EN ARGÓN.	59
TABLA 12.- COMPOSICIÓN ELEMENTAL EN PORCENTAJE DE MASA, DE LAS CENIZAS VOLCÁNICAS DEL TUNGURAHUA CON LIBS++, CON PREPARACIÓN DE MUESTRA CON EL MÉTODO 2 Y MÉTODO 4 EN AIRE.	59
TABLA 13.- CONCENTRACIÓN PORCENTUAL DE ELEMENTOS PRESENTES EN LAS CENIZAS VOLCÁNICAS EN PORCENTAJE DE MASA POR LA TÉCNICA EDS.....	64
TABLA 14.- PROMEDIO, DESVIACIÓN ESTÁNDAR Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR PORCENTUAL DE LOS FACTORES DE CALIBRACIÓN CON EDS EN LA ATMOSFERA DE ARGÓN.....	65
TABLA 15.- PROMEDIO, DESVIACIÓN ESTÁNDAR Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR PORCENTUAL DE LOS FACTORES DE CALIBRACIÓN CON EDS EN LA ATMOSFERA DE AIRE.....	66
TABLA 16.- ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN DE PORCENTAJE DE MASAS DE CENIZAS VOLCÁNICAS POR MEDIO DEL IG-EPN [7].	67
TABLA 17.- ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS CENIZAS VOLCÁNICAS DEL TUNGURAHUA EN PORCENTAJE SOBRE EL 100% REALIZADA POR IG -EPN CON ICP-AES.	68
TABLA 18.- PROMEDIO, DESVIACIÓN ESTÁNDAR Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR PORCENTUAL DE LOS FACTORES DE CALIBRACIÓN CON ICP-AES EN LA ATMOSFERA DE ARGÓN.	68
TABLA 19.- PROMEDIO, DESVIACIÓN ESTÁNDAR Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR PORCENTUAL DE LOS FACTORES DE CALIBRACIÓN CON ICP-AES EN LA ATMOSFERA DE AIRE.	68
TABLA 20.- COMPARATIVA DE VALORES ENTRE TODAS LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS USADAS DE LA MUESTRA MANZANO 14 DE ENERO 2010, CORREGIDA PARA EL FACTOR F_{EDS} , CON SUS RESPECTIVOS ERRORES.	69
TABLA 21.- CONCENTRACIONES DE PORCENTAJE DE MASA DE CF-LIBS CORREGIDO MEDIANTE EL FACTOR F PARA LA TÉCNICA EDS Y PARA LOS DATOS APORTADOS POR EL IG-EPN.	71
TABLA 23.- ANÁLISIS CUANTITATIVO MEDIANTE CF-LIBS EN PASTILLA CMC EN ATMOSFERA DE ARGÓN, CON SU DENSIDAD ELECTRÓNICA DEL PLASMA (N_e), TEMPERATURA ELECTRÓNICA DEL PLASMA(T) Y ANCHO LORENTZIANO(W_i) RESPECTIVOS.	81
TABLA 23.- ANÁLISIS CUANTITATIVO MEDIANTE CF-LIBS EN DF EN ATMOSFERA DE ARGÓN, CON SU DENSIDAD ELECTRÓNICA DEL PLASMA (N_e), TEMPERATURA ELECTRÓNICA DEL PLASMA(T) Y ANCHO LORENTZIANO(W_i) RESPECTIVOS.	82
TABLA 24.- ANÁLISIS CUANTITATIVO MEDIANTE CF-LIBS EN PASTILLA CMC EN ATMOSFERA DE AIRE, CON SU DENSIDAD ELECTRÓNICA DEL PLASMA (N_e), TEMPERATURA ELECTRÓNICA DEL PLASMA(T) Y ANCHO LORENTZIANO(W_i) RESPECTIVOS.	83

TABLA 25.- ANÁLISIS CUANTITATIVO MEDIANTE CF-LIBS EN PASTILLA CMC EN ATMOSFERA DE AIRE, CON SU DENSIDAD ELECTRÓNICA DEL PLASMA (N_e), TEMPERATURA ELECTRÓNICA DEL PLASMA(T) Y ANCHO LORENTZIANO(W_L) RESPECTIVOS.	84
TABLA 26.- ESPECIFICACIONES DEL HORNO PARA CERÁMICOS USADO EN LA INVESTIGACIÓN.	85

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.- RADIACIÓN DE FRENADO PRODUCIDA POR UNA COLISIÓN.....	6
FIGURA 2.-DIAGRAMA DE LAS TRANSICIONES POSIBLES PARA UN ÁTOMO O IÓN EN EL INTERIOR DEL PLASMA.	7
FIGURA 3.- ESQUEMA DE LA EVOLUCIÓN DEL PLASMA EN EL TIEMPO.	8
FIGURA 4.- DIFERENTES NIVELES DE AUTO-ABSORCIÓN PARA LA LÍNEA DEL CU 324.7 NM.	10
FIGURA 5.- AUTO-INVERSIÓN EN UN PICO DE ALUMINIO (Al) EN ATMOSFERA DE ARGÓN.	11
FIGURA 6.- ESQUEMA DE UN PERFIL DE VOIGT	13
FIGURA 7.- IDENTIFICACIÓN DE LÍNEAS DE ALUMINIO AL.....	15
FIGURA 8.- LÍNEAS ESPECTRALES DE AL EN UN ESPECTRO LIBS.	21
FIGURA 9.- GRÁFICO DE BOLTZMANN DEL ANÁLISIS DE 5 LÍNEAS DE ALUMINIO EN UNA MUESTRA DE CENIZA VOLCÁNICA.	22
FIGURA 10.- GRÁFICO DE BOLTZMANN DEL ANÁLISIS DE UNA MUESTRA DE CENIZA VOLCÁNICA.	23
FIGURA 11.- DIAGRAMA DE FLUJO DEL ALGORITMO CF-LIBS.	26
FIGURA 12.- DIAGRAMA DE FLUJO DEL ALGORITMO DE CORRECCIÓN DE AUTO-ABSORCIÓN. ADAPTADO DE [34].	29
FIGURA 13.- EL LÁSER DEL EQUIPO LIBS 2000+ JUNTO CON UN ESQUEMA DEL SISTEMA DE MEDICIÓN.	32
FIGURA 14.- POBLACIONES AFECTADAS Y DISPERSIÓN DE LAS COLUMNAS DE CENIZA.	35
FIGURA 15.- CENIZA EN LA FASE DE MOLIDO.	36
FIGURA 16.- ESQUEMA DE SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.	37
FIGURA 21.- MUESTRAS DE CENIZAS VOLCÁNICAS A SER ANALIZADAS CON LIBS	38
FIGURA 18.- CENIZA PULVERIZADA EN EL MICRONIZADOR PARA EL ANÁLISIS EDS.	39
FIGURA 19.- PASTILLAS DE LAS CENIZAS VOLCÁNICAS EN EL INPC.....	40
FIGURA 20.- DISPARO DEL LASER SOBRE LA SUPERFICIE DE UNA DE LAS PASTILLAS EN AMBIENTE DE AIRE.	44
FIGURA 21.- ESPECTROS TOMADOS CON LIBS2000+ DE LA MUESTRA “BILBAO 11-02-2008”.....	44
FIGURA 22.- ESPECTRO DE LA LÁMPARA DE DEUTERIO/HALÓGENO TOMADA CON LIBS2000+	46
FIGURA 23.- ESPECTRO DE LA LÁMPARA DE DEUTERIO/HALÓGENO TOMADA CON EL ESPECTRÓMETRO HR4000	46
FIGURA 24.- GRAFICO FINAL SUAVIZADO DE LA CURVA DE RESPUESTA INSTRUMENTAL DEL EQUIPO LIBS2000+.....	47
FIGURA 25.- ESPECTRO TOMADO CON LIBS2000+ CORREGIDO MEDIANTE EL USO DE LA CURVA DE RESPUESTA ESPECTRAL.	48
FIGURA 26.- PICOS MARCADOS E IDENTIFICADOS CON EL SOFTWARE LIBS++.....	49
FIGURA 27.- AJUSTE EXITOSO DE UN PICO DE ALUMINIO.	50
FIGURA 28.- INFORMACIÓN DISPONIBLE EN LA BASE DE DATOS DE LIBS++. TOMADO DE [100].	53
FIGURA 29.- ESPECTRO LIBS DE LA MUESTRA “MANZANO 7 ENERO 2008” SOMETIDO AL MÉTODO 2.	54
FIGURA 30.- GRÁFICOS DE BOLTZMANN. SE OBSERVA LOS PUNTOS QUE REPRESENTAN LAS LÍNEAS DE EMISIÓN Y LAS TENDENCIAS LINEALES DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS Y AJUSTADOS DE LA MUESTRA “MANZANO 7 DE JUNIO 2010” CON EL MÉTODO 4 EN AIRE, CUYO INVERSO DE LA PENDIENTE REPRESENTA LA TEMPERATURA. EN LA FIGURA A) SE OBSERVA AL EN SU ESTADO BASE Y SU REGRESIÓN LINEAL, EN B) SE OBSERVA Ca EN ESTADO BASE, SU PRIMER ESTADO IONIZADO Y SU REGRESIÓN LINEAL, EN C) SE OBSERVA Fe EN SU ESTADO BASE Y SU REGRESIÓN LINEAL, EN D) SE OBSERVAN LOS ELEMENTOS DE K, Mg Y Na EN SU ESTADO BASE Y SU REGRESIÓN LINEAL Y EN E) SE OBSERVA Si EN SU ESTADO BASE Y SU PRIMER ESTADO IONIZADO Y Ti EN SU ESTADO BASE Y SU REGRESIÓN LINEAL.	55
FIGURA 31.- GRÁFICO DE BOLTZMANN PARA EL ANÁLISIS CF-LIBS	56
FIGURA 32.- DIAGRAMA DE COMPOSICIÓN ELEMENTAL CALCULADA CON CF-LIBS PARA LA MUESTRA DE CENIZA MANZANO 14 ENERO 2010, EN ATMOSFERA DE AIRE Y TRABAJADA CON CINTA DE DOBLE FAZ.	57
FIGURA 33.- HISTOGRAMA COMPARATIVO DEL CONTENIDO EN PORCENTAJE DE MASA DEL Si EN LAS MUESTRAS ANALIZADAS CON CF-LIBS. EL GRÁFICO MUESTRA UNA COMPARATIVA DE LOS VALORES DEL PORCENTAJE DE CONCENTRACIÓN DEL SILICIO (Si), OBTENIDO POR LA TÉCNICA CF-LIBS EN EL MÉTODO 4 CON ATMÓSFERA DE AIRE, PARA 15 MUESTRAS ANALIZADAS, SUS VALORES SE ENCUENTRAN EN UN PROMEDIO ALREDEDOR DE 53 %.	60
FIGURA 34.- HISTOGRAMA COMPARATIVO DEL CONTENIDO EN PORCENTAJE DE MASA DEL Si EN LAS MUESTRAS ANALIZADAS CON ICP-AES. EL GRÁFICO MUESTRA UNA COMPARATIVA DE LOS VALORES DEL PORCENTAJE DE CONCENTRACIÓN DEL	

SILICIO (Si), OBTENIDO POR LA TÉCNICA ICP-AES PROPORCIONADAS POR EL IG-EPN DE DOS MUESTRAS LA M12 Y M13, SUS VALORES SE ENCUENTRAN EN UN PROMEDIO ALREDEDOR DE 53 %.....	61
FIGURA 35.- HISTOGRAMA COMPARATIVO DEL CONTENIDO EN PORCENTAJE DE MASA DEL Si EN LAS MUESTRAS ANALIZADAS CON EDS. EL GRÁFICO MUESTRA UNA COMPARATIVA DE LOS VALORES DEL PORCENTAJE DE CONCENTRACIÓN DEL SILICIO (Si), OBTENIDO POR LA TÉCNICA EDS REALIZADAS EN EL INSTITUTO NACIONAL DE PATRIMONIO CULTURAL DE 15 MUESTRAS, SUS VALORES SE ENCUENTRAN EN UN PROMEDIO ALREDEDOR DE 54 %.	61
FIGURA 33.- HISTOGRAMA COMPARATIVO DEL CONTENIDO EN PORCENTAJE DE MASA DEL Si EN LAS MUESTRAS ANALIZADAS CON CF-LIBS EN COMPARACIÓN DEL PROMEDIO OBTENIDO DEL IG-EPN Y CON LA TÉCNICA EDS.	62
FIGURA 34.- ESPECTRO ANALIZADO CON EDS.	64
FIGURA 38.- INSTRUMENTOS USADOS EN LA PREPARACIÓN DE LAS CENIZAS EN LA EPN.	86
FIGURA 39.- LÁMPARA DE CALIBRACIÓN DE DEUTERIO Y HALÓGENO.	87
FIGURA 40.- EQUIPOS USADOS EN EL PROCESO DE MOLIDO DE LAS CENIZAS VOLCÁNICAS EN EL INPC.	88
FIGURA 41.- EQUIPOS USADOS EN LA ELABORACIÓN DE PASTILLAS DE CENIZAS VOLCÁNICAS EN EL INPC.	89

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

El presente trabajo ha sido elaborado por Geovanna Elizabeth Vásquez Lara, cuyos aportes realizados se detallan a continuación.

La propuesta de este trabajo fue provista por el Dr. César Costa Vera, las muestras analizadas fueron provistas por la Dra. Silvana Hidalgo del Instituto Geofísico de la Politécnica Nacional. El concepto del método que se propone en este trabajo, fue propuesto por Cucci et al.¹, como alternativa para el análisis cuantitativo de cenizas sin curvas de calibración previas, por medio de la técnica LIBS, basado en la teoría de CF-LIBS usando el software LIBS++.

La estudiante se ha encargado del procesamiento de las muestras, y clasificación de los métodos para prepararlas, así como de discernir entre cuál de ellos es el mejor, tanto para el análisis cuantitativo, como para el análisis cualitativo, se encargó de la adquisición de espectros para las diferentes partes de la metodología. Ella se encargó de la investigación bibliográfica necesaria para comprender los fenómenos físicos que rigen el comportamiento espectroscópico de las muestras bajo condiciones CF-LIBS, así como de la comprensión del software LIBS++, para ponerlo operativo para análisis cuantitativos con espectros adquiridos con el equipo LIBS2000+. El manejo del software fue guiado por el Dr. Diego Díaz Pace (Tandil-Argentina).

La elaboración de un archivo de calibración, el cual es la respuesta espectral del equipo LIBS2000+ fue elaborado por la estudiante.

La estudiante se encargó de la elaboración de las muestras utilizadas para el análisis de espectroscopía de dispersión de rayos x (EDS) en colaboración con el Instituto Nacional de Patrimonio, el análisis EDS fue elaborado por la Dra. Martha Romero.

El manuscrito, las tablas y los gráficos fueron elaborados en su mayoría, por la estudiante, así como las fotografías expuestas, salvo los gráficos que han sido tomados y modificados, los cuales han sido debidamente referenciados, la discusión de los resultados en su totalidad fue llevada a cabo por la estudiante, todo esto bajo la supervisión del Dr. César Costa. Este trabajo ha sido correctamente referenciado en su contenido con bibliografía pertinente y referente al estudio realizado.

¹ Ciucci, A.; Corsi, A.; Palleschi, V.; Rastelli, S.; Salvetti, A.; Tognoni, E.

RESUMEN

La caracterización geoquímica de las cenizas de un evento volcánico es de gran interés científico debido a que permite determinar las condiciones físicas de las erupciones volcánicas, la temperatura y la composición del magma. Estas condiciones dejan evidencia elemental en la composición de la ceniza. Por esta razón, es importante caracterizar la composición elemental de las cenizas volcánicas y realizar un análisis comparativo con la evidencia física y química de otros procesos eruptivos, para así conocer y cuantificar de mejor manera las características de un proceso eruptivo. Este trabajo fue realizado en el laboratorio de Espectroscopía del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional, aplicando la técnica Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) para determinar la composición química elemental en 18 muestras de cenizas del volcán Tungurahua recolectadas de poblaciones aledañas al mismo y correspondientes a eventos eruptivos del 2008 al 2010. LIBS se basa en el análisis espectral del plasma producido por un láser intenso enfocado en una muestra. Este plasma evoluciona en el tiempo, produciéndose una des-excitación de los átomos y iones presentes en el plasma, dando lugar a las líneas de emisión que contienen información sobre los elementos presentes en la muestra, permitiendo así un análisis cualitativo y cuantitativo. La técnica requiere una mínima o nula preparación de la muestra, donde su tiempo de medida es muy corto y puede ser aplicada a muestras arbitrarias, en este caso cenizas volcánicas.

En este trabajo se propone métodos de preparación adecuados de cenizas volcánicas para garantizar la homogeneidad de la muestra, esto a su vez garantiza una homogeneidad de los datos obtenidos. Se realizó análisis elemental cualitativo y cuantitativo en dos ambientes diferentes para la toma de espectros, aire común y atmósfera saturada con argón. Para el análisis cuantitativo de los elementos presentes se usa *Calibration-free* LIBS (CF-LIBS), una técnica utilizada para determinar la composición elemental de una muestra arbitraria mediante distribuciones estadísticas de Saha-Boltzmann y Boltzmann. Ambas describen cómo se ocupan los niveles de energía de los átomos y iones, que son los responsables de las transiciones electrónicas, que dan origen a la emisión de luz en forma de un espectro de líneas discretas. A partir de esto se puede calcular la densidad electrónica y la temperatura electrónica del plasma LIBS, y finalmente la composición de una muestra desconocida sin curvas de calibración.

Se determinó la *función de respuesta instrumental* del equipo LIBS de la EPN, ajustando cada uno de los valores de intensidad medidos en un espectro LIBS por un factor que representa la respuesta relativa del instrumento en ese valor. Esta corrección se usó para las muestras analizadas, en combinación con un software apropiado para el análisis CF-LIBS, en el que se analizan los gráficos de Saha-Boltzmann y Boltzmann correspondientes, cuantificando así la temperatura, y la densidad electrónica del plasma.

Se realizó una comparación del análisis de los datos de las cenizas obtenidos mediante CF-LIBS, espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDS), y con espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Las mediciones de EDS fueron facilitadas por el Instituto Nacional de Patrimonio Cultural (INPC). Los resultados de ICP-MS, realizados en Francia, fueron proporcionadas por el IG-EPN. Las concentraciones determinadas con ayuda de estas técnicas coinciden entre sí dentro del rango experimental, y su consideración permitió definir factores de corrección para las concentraciones obtenidas a priori con CF-LIBS. Estos factores permiten inferir que las medidas obtenidas con CF-LIBS corresponden dentro de un factor general de proporcionalidad, a las concentraciones reportadas por las otras técnicas.

Se definió una lista con los elementos químicos presentes en cenizas de volcanes andesíticos (cordillera de los Andes), para futuros análisis con CF-LIBS de cenizas volcánicas similares de la región Andina en Sudamérica.

Palabras Clave: LIBS, Calibration-free, cenizas volcánicas, espectroscopía, volcán Tungurahua.

ABSTRACT

The geochemical characterization of the ashes of a volcanic event is of great scientific interest because it allows to determine the physical conditions of the volcanic eruptions, the temperature and the composition of the magma. These conditions leave elemental evidence in the composition of the ash. For this reason, it is important to characterize the elemental composition of volcanic ash and perform a comparative analysis with the physical and chemical evidence of other eruptive processes, to know and quantify in a best way the characteristics of an eruptive process. This work below was done in the Spectroscopy laboratory of the Physics Department of Escuela Politecnica Nacional (EPN), applying the Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique to determine the elemental chemical composition of 18 ash samples from the Tungurahua volcano collected of neighboring towns and corresponding to eruptive events from 2008 to 2010. LIBS is based on the spectral analysis of the plasma produced due to an intense laser focused on a sample. This plasma evolves over time, producing a de-excitation of the atoms and ions in the plasma, giving rise to the emission lines that contain information about the elements present in the sample allowing a qualitative and quantitative analysis. A minimum preparation of the sample is required, also its measurement time is very short and can be applied to arbitrary samples, in this case volcanic ash.

In this work we propose methods for an adequate preparation of volcanic ash to guarantee the homogeneity of the sample, as well as the data obtained. Qualitative and quantitative elemental analysis was performed in two different environments to take the spectra, common air and atmosphere saturated with argon. Calibration-free LIBS (CF-LIBS) is used for the quantitative analysis of the elements, which is a technique used to determine the elemental composition of an arbitrary sample through distributions of Boltzmann and Saha-Boltzmann. These describe how the energy levels are populated, which are responsible for the electronic transitions, which give rise to the emission of light in the form of a spectrum of discrete lines. Using this the electronic density and electronic temperature of the LIBS plasma can be calculated, and finally the composition of an unknown sample without calibration curves.

The instrumental response function of the LIBS equipment of the EPN was determined, adjusting each of the intensity values measured in a LIBS spectrum by a factor that represents the relative response of the instrument in that value. This correction was used for the analyzed samples, in combination with a software appropriate for the CF-LIBS analysis, in which the corresponding Saha-Boltzmann and Boltzmann graphs are analyzed, to quantify the temperature, and the electronic density of the plasma.

A comparison of the analysis obtained from the ash data by CF-LIBS, X-ray scattering spectroscopy (EDS), and inductively coupled plasma spectroscopy (ICP-AES) was performed. The EDS measurements were facilitated by the National Institute of Cultural Heritage (INPC). The results of ICP-AES carried out in France were provided by the IG-EPN. The concentrations determined with the help of these techniques match with each other within the experimental range, and their consideration allowed to define correction factors

for the concentrations obtained *a priori* with CF-LIBS. These factors tell that the measurements obtained with CF-LIBS correspond within a general factor of proportionality, to the concentrations reported by the other techniques.

A list of the chemical elements in the ash of andesitic volcanoes (Andes mountain range) was defined for future analysis with CF-LIBS of similar volcanic ash from the Andean region in South America.

Palabras Clave: LIBS, Calibration-free, volcanic ash, spectroscopy, Tungurahua volcano.

1. INTRODUCCIÓN

En el Ecuador tenemos un cordillera Andina muy extensa dentro de la cual se encuentra la cordillera Oriental, aquí hallamos varios volcanes activos, uno de ellos es el volcán Tungurahua (5023 msnm), ubicado entre las provincias de Chimborazo y Tungurahua, con varias poblaciones aledañas al mismo, ubicadas principalmente en el flanco occidental. El volcán Tungurahua entró en un proceso eruptivo desde agosto de 1999 hasta la actualidad, intercalando periodos de gran actividad con lapsos de relativa calma [1] [2] [3]. La monitorización que lleva a cabo el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional (IG-EPN) incluye la recolección y estudio de cenizas volcánicas de las poblaciones aledañas. La caracterización geoquímica de las cenizas volcánicas es de gran interés científico ya que, permite esclarecer los mecanismos que dominan el comportamiento de las erupciones del volcán, y conocer con más detalle los productos generados y procesos involucrados en cada fase eruptiva, con el fin de distinguir cambios en sus patrones de actividad [2] [4]. Por esta razón, es importante caracterizar la composición elemental de las cenizas volcánicas y compararlas con otra evidencia física y química a fin de conocer a profundidad las características de los procesos eruptivos, y contribuir al conocimiento volcanológico [4] [5].

La ceniza del volcán Tungurahua está compuesta por diferentes tipos de material, tales como: escoria, pómez, lava densa, cristales libres y fragmentos alterados [6]. La técnica usada tradicionalmente por el IG-EPN para el análisis químico de estas cenizas es la Espectroscopía de Emisión Atómica de plasma acoplado inductivamente, ICP-AES por sus siglas en inglés. El ICP-AES presenta excelentes límites de detección y rango dinámico lineal, capacidad multi-elemento, interferencia química baja y una señal estable y reproducible. Las desventajas de esta técnica son las interferencias espectrales (muchas líneas de emisión), los gastos y costos de operación y el hecho de que las muestras normalmente deben estar en solución [2] [7]. Cabe mencionar que esta técnica es de difícil acceso en Ecuador, por esta razón los análisis se realizan en “Laboratoire des Domaines Océaniques, Universidad de Bretaña Occidental” (Brest, Francia), por lo que los datos a ser estudiados demoran varias semanas en llegar, debido al transporte de las muestras a Francia.

Asimismo, existen elementos que en este tipo de análisis (ICP-AES) no se detectan, son los llamados elementos volátiles que, pueden adherirse a la ceniza en el momento de la erupción y dar información acerca de la calidad y composición del magma en el momento de la erupción. Algunos de estos elementos son: F, Cl, B, Br, S. Los elementos volátiles se pueden analizar de mejor manera en el vidrio volcánico que no es más que el magma enfriado de manera violenta y rápida [8] [3].

En este contexto, esta investigación propone usar la técnica LIBS (Laser-induced Breakdown Spectroscopy), ya que es una técnica de análisis rápida no destructiva que requiere una mínima o nula preparación de la muestra, en comparación con otras técnicas de análisis, debido a que la ablación y la excitación ocurren en el mismo sitio y de manera simultánea [9] [10]. En LIBS no es necesario una gran cantidad de muestra y puede ser aplicada a distintas muestras, sólidos, líquidos y gases, añadiendo que su tiempo de medida es muy corto [10] [11] [12]. Una de las mayores ventajas de LIBS sobre otras técnicas de espectroscopía atómica de emisión es que se puede realizar análisis *in-situ*, es decir sin necesidad de mover la muestra al laboratorio. Estas ventajas permiten poner a la técnica LIBS como una de las más útiles herramientas de análisis elemental [10] [13].

LIBS permite tanto el análisis cualitativo como cuantitativo de las muestras [10]. LIBS se basa en el análisis espectral del plasma que es producido por un láser intenso enfocado en la muestra a ser analizada. Este plasma evoluciona en el tiempo, llevándose a cabo una desexcitación de los átomos y iones presentes en el plasma, producto de esto se dan las características líneas de emisión que contienen información sobre los elementos presentes en la muestra (en específico en su superficie), la intensidad de estas Líneas tienen una correspondencia con la concentración de dichos elementos en la muestra analizada [10] [12] [14] [15].

Para el análisis cuantitativo la técnica LIBS usualmente emplea curvas de calibración, que en general muestran una relación lineal entre la intensidad de líneas de emisión vs. la concentración; dichas curvas son obtenidas de muestras de referencia conocidas [10] [12] [16]. Este tipo de análisis se complica toda vez que, para realizar mediciones cuantitativas es necesario obtener curvas de calibración en un rango de comparación muy cercano a la muestra a analizar y tener materiales similares. Asimismo, para el análisis de muestras desconocidas no siempre es posible la obtención de estas curvas de calibración; Por ejemplo, las cenizas volcánicas son muy heterogéneas y no es posible tener estándares en cada caso. Para esto Cucci et al. [17], proponen un método de análisis con LIBS que, en principio no necesita de curvas de calibración previas a esta técnica se la denomina Calibration-free LIBS o CF-LIBS por sus siglas en inglés.

CF-LIBS es una técnica para determinar la composición elemental de una muestra arbitraria mediante distribuciones estadísticas de Saha-Boltzmann y Boltzmann que describen como se pueblan los niveles de energía de los átomos e iones, siendo estos responsables de las transiciones que dan origen a la emisión de luz en forma de un espectro de líneas discretas [17] [18] [19]. A partir de esto se podrá calcular la densidad electrónica y la temperatura electrónica del plasma LIBS, y finalmente la composición de una muestra desconocida, sin curvas de calibración [17]. CF-LIBS se basa en ciertas hipótesis sobre las características del plasma como: asumir la composición del plasma igual a la de la muestra (ablación estequiométrica), que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local, y que el

mismo es ópticamente delgado [13] [20] [21]. En las condiciones experimentales, sólo las líneas generadas por especies neutrales y especies ionizadas individuales pueden ser detectadas [22]. Se ha demostrado que con el método CF-LIBS hay una buena concordancia entre las medidas y los datos de referencia, para las concentraciones de macro componentes (mayor al 10%), así como se encontró discrepancias entre las concentraciones de componentes con un pequeño contenido (~ 1%-5%) en la muestra analizada [13] [22].

En este trabajo se expone el uso de la técnica LIBS combinada con CF-LIBS para la determinación de las concentraciones elementales de las 18 muestras de ceniza del volcán Tungurahua, recolectadas de poblaciones aledañas por el IG-EPN, para esto se propone un método de preparación y manejo adecuado de las muestras de cenizas volcánicas para un mejor análisis cualitativo y cuantitativo. A partir de los espectros LIBS obtenidos de estas muestras, se obtiene una profusión de líneas espectrales que permiten identificar la identidad de las especies químicas presentes en la muestra, tanto para los elementos mayoritarios como los elementos de traza, incluyendo idealmente elementos volátiles.

Este trabajo se basa en los siguientes objetivos:

1.1. Objetivo General

Introducir un método adecuado para analizar de manera cualitativa y cuantitativa la composición elemental de las cenizas volcánicas provenientes de comunidades aledañas al volcán Tungurahua mediante el uso de la técnica LIBS, sin el uso de curvas de calibración.

1.2. Objetivos Específicos

- i. Introducir técnicas apropiadas de manejo y preparación de muestras de cenizas volcánicas para el análisis con LIBS.
- ii. Usar la técnica LIBS para el análisis cualitativo elemental de cenizas volcánicas.
- iii. Usar la técnica CF-LIBS para determinar la composición cuantitativa elemental aproximada de las cenizas volcánicas.
- iv. Comparar y validar los resultados obtenidos con LIBS con resultados previos obtenidos mediante ICP-AES y con datos obtenidos con EDS.
- v. Definir una lista con los elementos químicos presentes en cenizas de volcanes andesíticos (cordillera de los Andes), para futuros análisis con CF-LIBS, para cualquier ceniza volcánica de la región.

1.3. Desarrollo del Trabajo

En este trabajo, el Capítulo 2 contiene una breve descripción de la base teórica de las técnicas LIBS y CF-LIBS, así como sus fundamentos y consideraciones. El Capítulo 3 describe la metodología del trabajo subdividida en: preparación de las muestras, determinación de un método adecuado de preparación, análisis cualitativo de las cenizas, elaboración de la curva de respuesta instrumental, análisis cuantitativo con CF-LIBS, análisis cuantitativo con EDS. El Capítulo 4 se analizan y discuten los resultados de este trabajo, además de un estudio comparativo de nuestros resultados con mediciones realizadas con otras técnicas usadas para analizar las cenizas. A partir de esto, se obtiene un factor de corrección para los valores obtenidos con CF-LIBS. Finalmente, en el Capítulo 5 se exponen las conclusiones y perspectivas a futuro.

2. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LASER (LIBS) CON Y SIN CALIBRACION

La espectroscopía de plasma inducido por láser, o LIBS por sus siglas en inglés (Laser-induced Breakdown Spectroscopy), es una técnica que permite hacer análisis cualitativos y cuantitativos elementales en muestras sólidas, líquidas y gaseosas [12]. La técnica LIBS se basa en la identificación de las líneas de emisión características de los elementos presentes en el plasma (átomos y iones) y permite obtener la concentración de estos en la muestra analizada [10].

Esta técnica usa un láser pulsado (pulsos en el rango de los nanosegundos) de alta energía, que se enfoca sobre la muestra, produciendo así un plasma muy caliente y altamente energético [23] [24] [25]. Cuando el pulso láser impacta sobre el material en un punto, la energía es absorbida, lo que eleva la temperatura y excita el material subyacente [12]. Si la temperatura alcanzada por esta excitación es mayor a la de ebullición del material, se puede producir una violenta evaporación del material de la superficie, que rompe los enlaces que ligan a los átomos, los excita y ioniza, formando un plasma que en las condiciones adecuadas emitirá luz [26]. La energía del láser que se requiere para que esto suceda deberá ser lo suficientemente grande (generalmente mayor que 10^9 W/cm²) [14].

El plasma evoluciona dinámicamente en el tiempo en la medida en la que los electrones, átomos y iones se van recombinando para formar especies atómicas neutras excitadas que pueden emitir líneas espectrales características y únicas [14]. El espectro correspondiente refleja la composición elemental del material y se convierte en una huella digital de la muestra [10]. Estos espectros pueden, por lo tanto, ser comparados y pueden eventualmente ser correlacionados con el origen u otras características de la muestra [27].

La técnica LIBS funciona con sólidos, líquidos, gases, o aerosoles [12] y presenta ventajas analíticas entre las que se incluyen la poca o nula preparación de las muestras, el pequeñísimo volumen de material que se ablaiona para producir la chispa, y la capacidad de hacer un análisis simultaneo de varios elementos con un bajo límite de detección absoluta [10].

2.1. El Plasma en LIBS

Los plasmas son sistemas compuestos de átomos, iones y electrones libres que en conjunto son eléctricamente neutros [15]. Para la formación del plasma el láser enfocado sobre un blanco primeramente produce un intenso calentamiento local de la superficie, que forma una capa delgada de material fundido que se evapora cuando la temperatura alcanza el punto de vaporización [14]. El plasma se origina debido a la absorción de la luz del láser por electrones libres producidos en el gas creado. El plasma LIBS que se genera por el pulso

láser alcanza temperaturas iniciales de entre 15000K -20000K [10] [14]. Para que tenga lugar la absorción, deben producirse primero algunos "electrones primarios" mediante un proceso de ionización multifotónica, favorecido por la alta densidad de potencia luminosa concentrada en la región de enfoque del láser. Los electrones libres formados se aceleran absorbiendo la energía luminosa del láser mediante un proceso de bremsstrahlung inverso en el que, como resultado de la colisión de un electrón con un átomo neutro y un fotón, el electrón adquiere la energía del fotón, aumentando su energía cinética [10], como se puede observar en la ecuación (1.1) y en la figura 1.

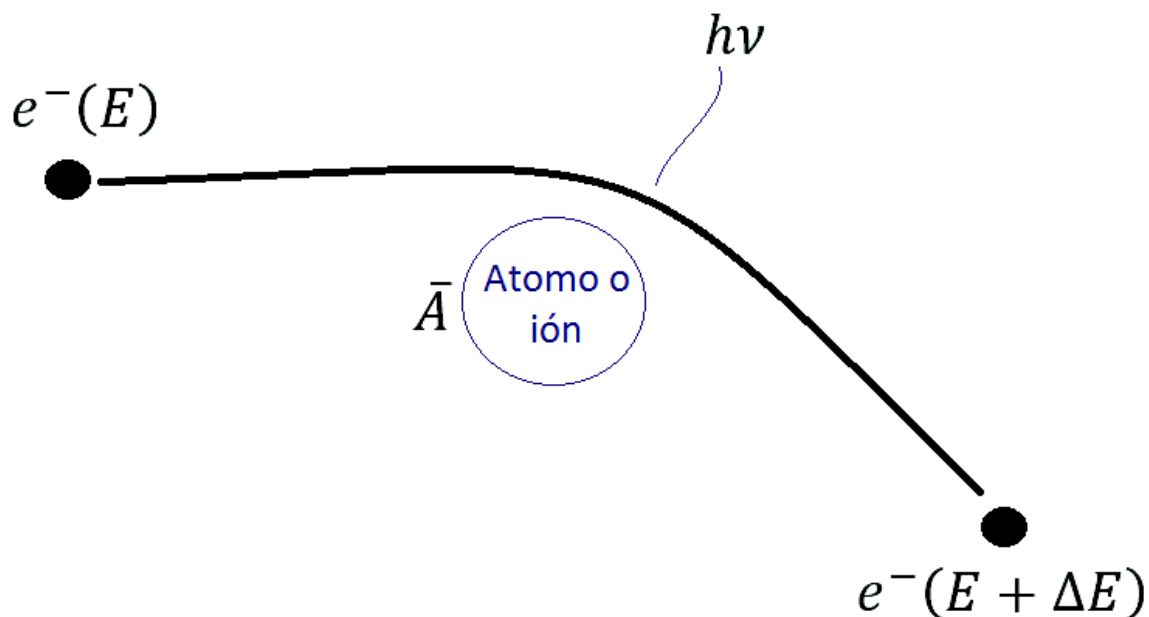
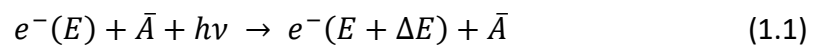


Figura 1.- Radiación de frenado producida por una colisión.

Esta radiación se produce por la colisión de un electrón libre con energía inicial E con un átomo o ión, donde $(E + \Delta E)$ es la energía final del Electrón. Adaptado de [28].

Cuando un electrón progresivamente acelerado ha alcanzado la energía de ionización y choca con un átomo neutro, éste se ioniza, obteniéndose un electrón de baja energía que reinicia el proceso de absorción y aceleración. La ionización del gas se produce de esta forma rápidamente en un proceso en cascada. Este proceso se mantiene mientras el plasma formado es capaz de absorber la luz del láser [10] [14].

Procesos como el bremsstrahlung inverso o la recombinación dan lugar a saltos energéticos entre los niveles de energía disponibles, como podemos observar en la figura 2 [28]. Estas transiciones electrónicas dan lugar a los procesos de radiación electromagnética dentro del

plasma, emitiendo fotones de luz que van a ser la radiación característica del plasma a estudiarse [29].

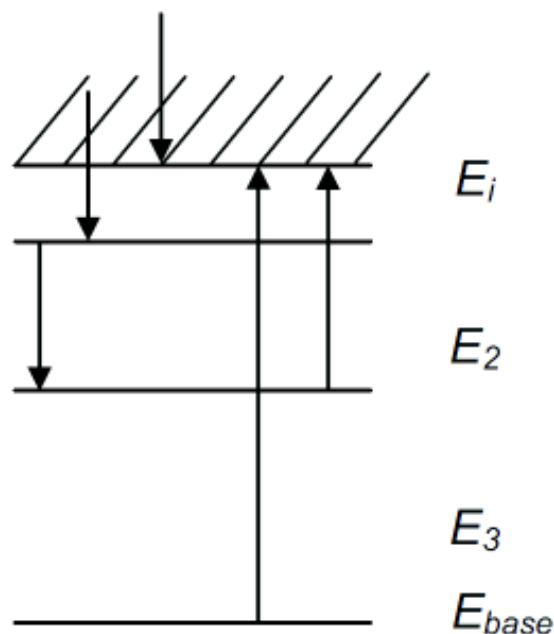


Figura 2.-Diagrama de las transiciones posibles para un átomo o ión en el interior del plasma.

Se observan las transiciones de izquierda a derecha entre estados ligados, libre-ligado, libre-libre, ionización del estado base, ionización del estado excitado. Donde E_i es la energía de ionización del átomo y E_2 , E_3 corresponden a los diferentes niveles atómicos. Adaptado de [30].

Este plasma tiene características físicas únicas y evoluciona en el tiempo, como se indicó anteriormente. Discutiremos algunos de estos aspectos en lo que sigue.

2.1.1. Evolución Temporal del Plasma LIBS

La Figura 1 muestra un esquema de la evolución temporal del plasma en LIBS. El impacto del láser provoca la aparición de un plasma caliente que posteriormente se expande y enfría. Los espectros que se pueden recoger en esta etapa reflejan fundamentalmente la radiación de frenado de los electrones calientes en el plasma y no tiene gran valor analítico en LIBS. En general, se tiene que esperar un tiempo " t_d " de retraso entre el disparo del láser y la apertura de la ventana de colección de luz en el espectrómetro para poder coleccionar espectros útiles. En la Figura 3 t_b representa a su vez el tiempo que permanece abierta esta ventana para obtener espectros con buena relación señal - ruido. El tiempo de espera permite la recombinación y formación de átomos neutros [10].

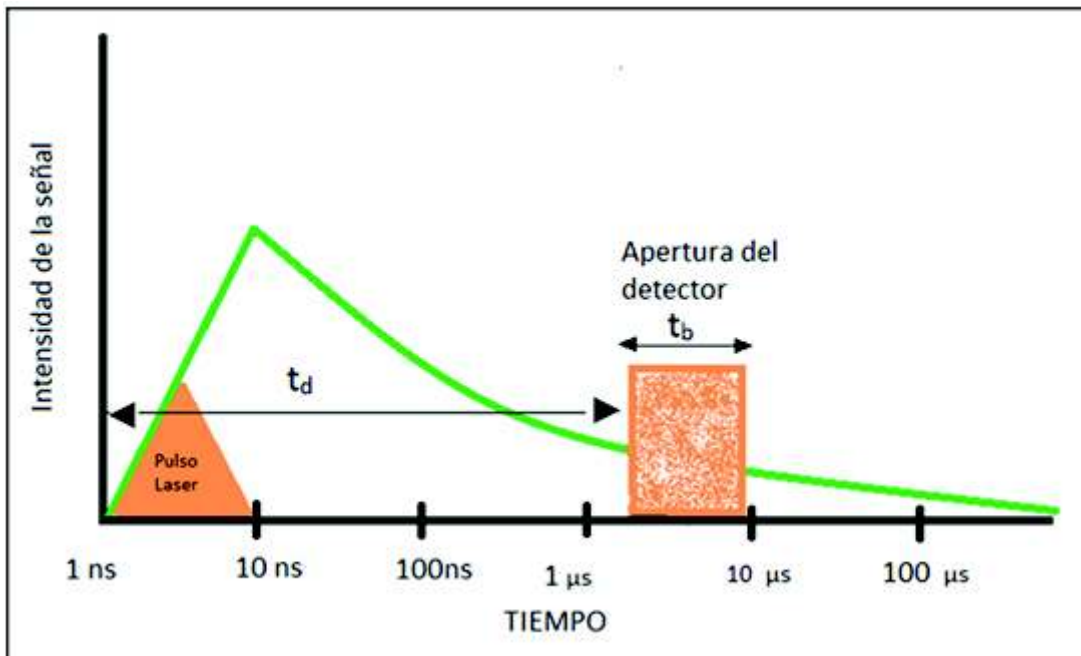


Figura 3.- Esquema de la evolución del plasma en el tiempo.

Cuando se da la ablación el plasma inicial incrementa su intensidad hasta un valor máximo, para luego ir decayendo conforme se avanza en el tiempo. t_d es el tiempo de retraso desde el disparo láser hasta la apertura del detector. El tiempo de colección t_b , está basada en la ignición del plasma a 1 atm de 5 a 10 ns, con un pulso laser de 1064 nm con un láser Nd-YAG. Adaptado de [10].

2.1.2. Grado de Ionización del Plasma

El grado de ionización del plasma se define de manera convencional como la relación entre el número de partículas ionizadas y la cantidad total de partículas presentes en el plasma. Los plasmas se clasifican de la siguiente manera:

- **Plasmas Débilmente Ionizados:** tiene una relación de partículas ionizadas menor al 10% con relación al total [10]. Los plasmas débilmente ionizados existen naturalmente en la ionosfera, que es la capa conductora de la atmosfera [31].
- **Plasmas Moderadamente Ionizados:** su relación de partículas ionizadas es mayor al 10% con relación al total de partículas en el plasma [31].
- **Plasmas Altamente Ionizados:** el total de sus partículas ionizadas es cercana al 100%. Se forma a muy altas temperaturas y se da naturalmente en la corona de las estrellas, así como se puede dar en los aparatos Tokamak.

En LIBS encontramos plasmas débilmente ionizados que son de poca duración (rango de decenas de microsegundos) [10] [32].

2.1.3. Opacidad del Plasma

La opacidad es un parámetro físico mediante el cual se puede caracterizar al plasma, ya que va ligado a la absorción y dispersión de la radiación finalmente emitida por el plasma [30]. Los plasmas pueden ser ópticamente densos u ópticamente finos [10] [14].

En un plasma ópticamente denso la tasa de reabsorción es muy alta, lo que quiere decir que hay una probabilidad muy alta de que un fotón emitido sea reabsorbido por iones u otros átomos presentes en el plasma antes de ser detectado. Este comportamiento se evidencia potencialmente en la distorsión de la forma de las líneas espectrales de emisión en los espectros finales [33]. A diferencia de esto, en un plasma fino o tenue la radiación emitida atraviesa el plasma sin gran absorción o dispersión, con lo que la mayoría de los fotones serían detectados. La opacidad del plasma depende mucho de los elementos presentes en el mismo [10] [33].

En LIBS se consideran en general plasmas ópticamente delgados, aunque fenómenos como la auto-absorción y la auto inversión, más representativas de un plasma denso, debilitan esta hipótesis de partida de alguna manera, y en ciertas circunstancias como en CF-LIBS puede ser necesario tomarlas en consideración [34].

2.1.4. Fenómeno de Auto-absorción

En LIBS la determinación cuantitativa absoluta de las concentraciones de los elementos presentes en la muestra estudiada ha sido complicada debido a varios factores, uno de ellos es el fenómeno de auto-absorción que se presenta cuando el plasma es ópticamente denso [14].

La auto-absorción se da cuando átomos neutros del mismo elemento con la misma temperatura y misma densidad electrónica reabsorben la radiación de átomos que emiten cerca del centro del plasma [10]. Esta condición aparece cuando las especies en el plasma se neutralizan a causa del enfriamiento de este y puede presentarse bajo dos condiciones [35] [36]:

- a) La concentración atómica de los elementos a ser estudiados en la muestra es relativamente alta.
- b) El uso de una fluencia relativamente alta en el láser.

Como consecuencia de la auto- absorción las líneas de emisión de los diferentes elementos ven reducida su intensidad y pueden presentar deformaciones de la línea de emisión como se podrá observar en la Figura 4 [10] [30].

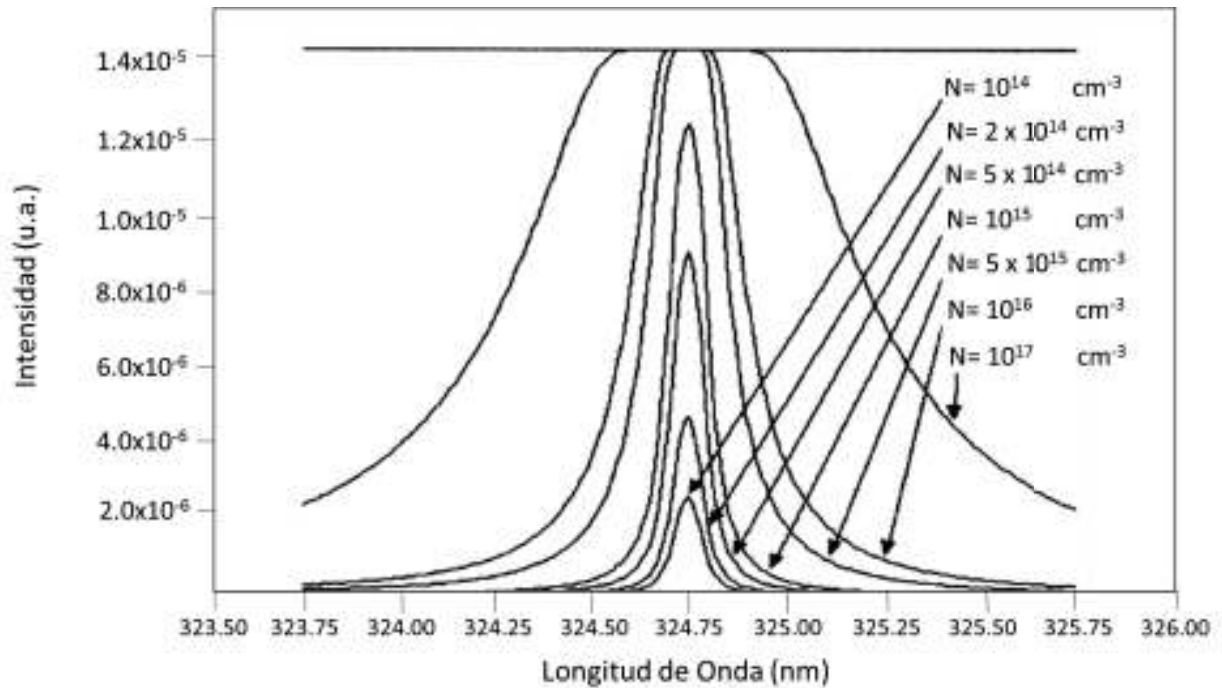


Figura 4.- Diferentes niveles de auto-absorción para la línea del Cu 324.7 nm.

La figura corresponde a una simulación que muestra los diferentes niveles de auto-absorción en la línea del cobre a 324.7 nm junto con sus densidades electrónicas (N). Adaptado de [34].

2.1.5. Fenómeno de Auto-inversión

Este fenómeno se da cuando un átomo que se encuentra en el núcleo del plasma emite un fotón y este es absorbido por un átomo del mismo elemento al exterior del plasma, que posee una temperatura más baja, y una densidad electrónica diferente en comparación a donde fue emitido el fotón [14] [37].

El fenómeno de auto-inversión es comparable al de auto-absorción, ya que distorsiona las líneas de emisión de los elementos. En el caso de auto-inversión se da un ensanchamiento y hundimiento al centro de los picos, lo que provoca que las áreas de las líneas de emisión, al ser analizadas de manera cuantitativa, no entreguen una información útil al investigador, como se puede observar en la Figura 5 [10] [14].

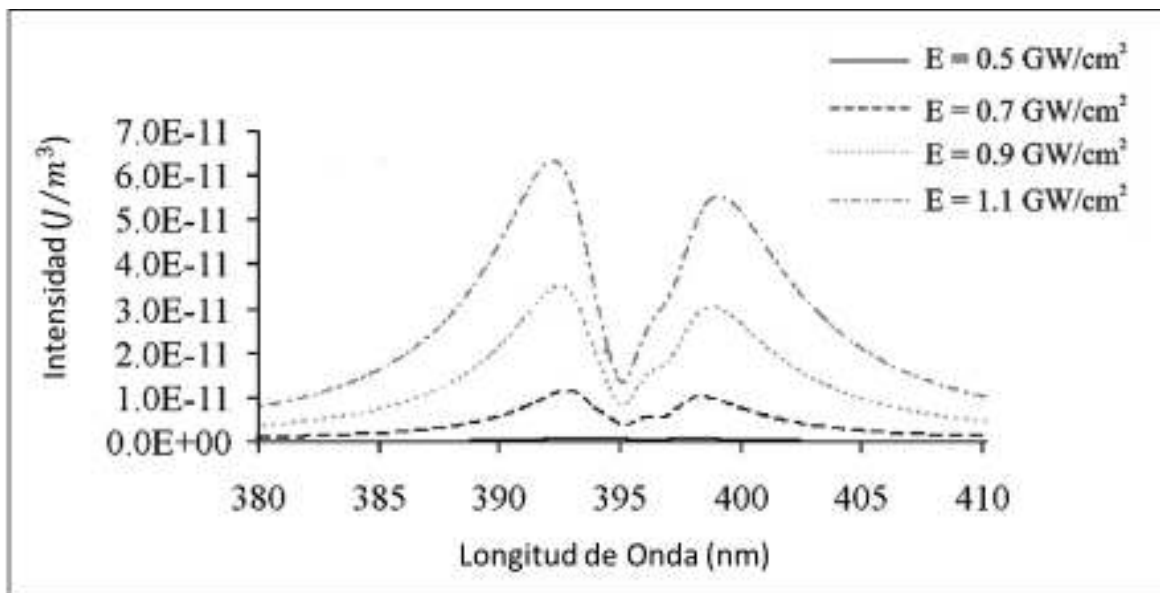


Figura 5.- Auto-inversión en un pico de aluminio (Al) en atmósfera de argón.

Se puede observar en la figura la deformación de las líneas de emisión de una muestra debido al fenómeno de auto-inversión en un pico de aluminio en 396.15nm en atmósfera de argón. Se observa con claridad el hundimiento en el centro de los picos del espectro a diferentes energías del láser 0.5 GW/cm², 0.7 GW/cm², 0.9 GW/cm² y 1.1 GW/cm². Adaptado de [38].

2.2. Forma de las Líneas Espectrales y Perfil de Línea

La caracterización del ancho y forma de las líneas espectrales nos permiten conocer un poco más sobre las propiedades del plasma; por ejemplo, la densidad electrónica y temperatura del plasma; las que se relacionan directamente con el ensanchamiento de las líneas espectrales [14] [30]. Hay varios efectos que provocan estos ensanchamientos o corrimientos de las líneas espectrales; entre ellos el efecto Stark, que aparece en primeras instancias debido al campo eléctrico estático de fondo causado por la gran densidad iónica del plasma [37]. Otro de estos efectos es el corrimiento Doppler que es provocado por el movimiento térmico relativo de las partículas en el plasma, desplazándose al rojo o azul respectivamente, este movimiento será más rápido si la temperatura o la presión del plasma aumentan [35] [39].

2.2.1. Ensanchamiento Stark y Doppler

El ensanchamiento de las líneas espectrales debida al efecto Stark es un caso particular del ensanchamiento de presión, el cual se da por la interacción de las partículas cargadas circundantes con los átomos neutros en el plasma según la teoría cuántica. El ensanchamiento producido es ligero y homogéneo correspondiente a un perfil de línea lorentziano [40]. Durante la expansión del plasma este es el principal mecanismo de ensanchamiento debido a la alta densidad electrónica que existe [39].

Por otro lado, el ensanchamiento Doppler es el resultado del movimiento térmico al azar de los átomos emisores que desplazan las frecuencias de emisión observadas, así como las longitudes de onda [14] [15]. El desplazamiento Doppler expresado en longitud de onda está dado por:

$$\Delta\lambda_D = \left(\frac{8kT \ln 2}{Mc^2} \right)^{1/2} \lambda_0 \quad (2.1)$$

dónde: k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, M la masa atómica, c la velocidad de la luz en el vacío y λ_0 la longitud de onda observada. Las líneas afectadas por el efecto Doppler tienen un perfil Gaussiano [10] [39].

2.2.2. Ensanchamiento Instrumental

El perfil instrumental de una línea es afectado por el dispositivo utilizado para analizar la luz en el cual tienen lugar fenómenos de difracción debidos principalmente al ancho finito de las rendijas y en menor grado al elemento dispersor (red o prisma) que actúa como una pupila difractora. Considerando una rendija de ancho despreciablemente pequeño dicho ancho puede aproximarse por el siguiente desarrollo. Si tenemos que la resolución del instrumento es [41] [34]:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.2)$$

dónde: R es la resolución del instrumento, λ la longitud de onda de un elemento en particular, $\Delta\lambda$ es el menor intervalo de onda que puede distinguir el espectrómetro.

2.2.3. Ensanchamiento Natural

El Ensanchamiento natural (perfil natural) de una línea de emisión se produce debido al tiempo (Δt) que un átomo se encuentra en el estado excitado E_i y como resultado se obtiene un perfil lorentziano, y se lo puede expresar en función de la longitud de onda como [42]:

$$\Delta\lambda_{natural} = 2\pi \frac{c}{\left(\frac{1}{\Delta t_i} + \frac{1}{\Delta t_j} \right)} \quad (2.3)$$

2.2.4. Forma Final de una Línea Espectral: Perfil de Voigt

El perfil de línea observado experimentalmente en un espectro LIBS resulta de la convolución del perfil natural de línea y del perfil instrumental. En particular, en los plasmas producidos por láser (experimentos LIBS), el perfil experimental de la línea es la convolución de los perfiles Lorentziano (perfil natural debido al efecto Stark) y Gaussiano (ensanchamiento doppler y al perfil instrumental debido al espectrómetro) denominado perfil de Voigt [10] [41].

En la Figura 6 se puede observar la comparación de las características de un perfil Gaussiano y uno Lorentziano de igual ancho a mitad de pico (FWHM). El perfil Lorentziano dominará principalmente en las colas de la curva, mientras que el perfil Gaussiano dominará cerca del centro de pico. El perfil de Voigt dependerá de la fuerza relativa de estos dos efectos. Un análisis detallado de los perfiles de Voigt se encuentra en el trabajo de Hummer y Rybicki 1971 [43].

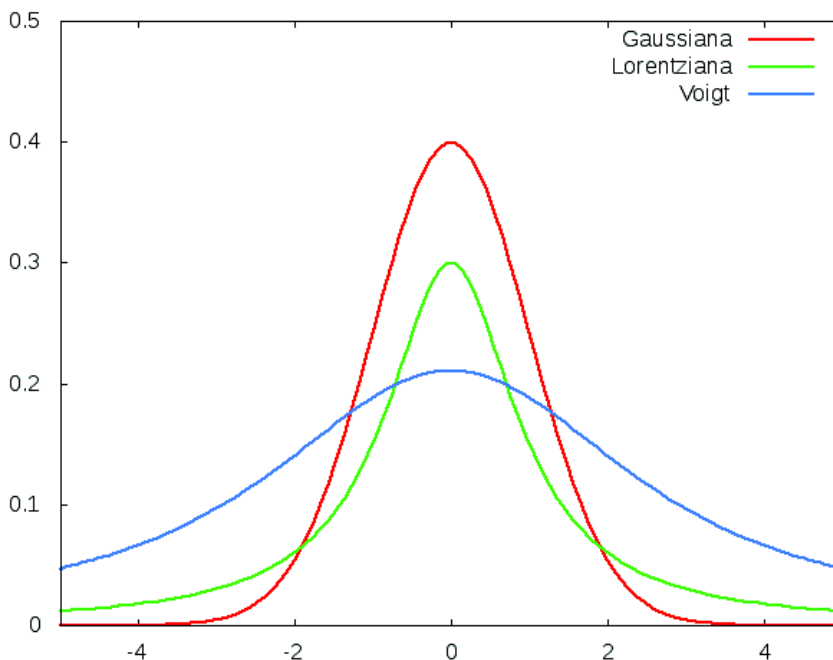


Figura 6.- Esquema de un Perfil de Voigt

Se observa rojo y verde respectivamente perfiles de Gauss y Lorentz, mientras que la línea continua en azul representa la convolución de ambos perfiles (perfil de Voigt).

2.2.5. Efecto Matriz

El efecto matriz es conocido como uno de los mayores problemas que se tiene al momento de hacer en análisis *cuantitativo* con LIBS [25]. Esto ocurre cuando el láser es disparado sobre la muestra generando un plasma que evoluciona en el tiempo, dando lugar a un mar de iones y partículas cargadas de diferentes elementos que competirán entre sí para captar electrones y así neutralizarse. Las especies con mayor afinidad electrónica se neutralizan más fácilmente por captura electrónica, y mostrarán en un instante dado mayores intensidades de sus líneas de emisión en comparación con otros elementos a pesar que estos últimos en principio, tengan una mayor concentración [30] [35] [44].

El efecto matriz en LIBS hace que las intensidades de las líneas de emisión de un elemento en particular dependan de la presencia de varias otras especies químicas en el plasma y la alta densidad del material ablacionado, es decir de su entorno químico. Poniendo un ejemplo, si se mide la intensidad de las líneas de emisión del elemento silicio en tres

diferentes tipos de muestra (acero, líquido y tierra), diferirán entre sí de manera significativa, aunque las tres posean la misma concentración efectiva de silicio [24] [45].

2.3. Análisis Cualitativo con LIBS

El análisis cualitativo implica el estudio de la información contenida en las líneas de emisión ubicadas en ciertas longitudes de onda para lograr la identificación de los elementos que contiene la muestra, conocer su estado de ionización, el número de líneas presentes en el espectro para cada elemento, y su correspondiente intensidad [10]. Esto da lugar a un espectro que podemos denominar como característico de la muestra en cuestión, que aún, obviando la identificación elemental precisa puede definir de manera única, como una huella digital, a la muestra analizada (fingerprinting) [10] [12] [33]. Esta calidad sirve de manera notable en análisis de clasificación y agrupamiento de múltiples muestras [10] [32].

La identificación de los elementos presentes en una muestra se basa en las líneas de emisión únicas para cada elemento. Sin embargo, los efectos indicados anteriormente provocan que las líneas se desplacen, de manera que su identificación directa se complica. Por esto la asignación de una línea de emisión a un elemento es un trabajo que implica una mezcla de arte, ciencia y experiencia.

Otro de los problemas que afectan a la identificación de elementos de forma práctica está la llamada *Interferencia Espectral* [30]. Esto ocurre cuando en el espectro analizado se encuentran elementos con líneas de emisión cercanas. Para resolver este problema, se pueden usar ciertos criterios para hacer una identificación confiable. El estado de ionización de un elemento es uno de estos criterios, debido a que, al tener dos elementos con interferencia espectral, si una de las líneas pertenecería a una especie neutra y la otra a una especie doble o triplemente ionizada, existiría una mayor probabilidad de que la línea de emisión pertenezca al elemento neutro [15] [39].

Para la identificación de elementos es necesario consultar bases de datos espectrales como la del NIST (National Institute of Standards and Technology) [46]. NIST en su mayoría incluye las líneas espectrales medidas para todos los elementos conocidos de la tabla periódica, con sus varios estados ionizados e información útil de sus niveles energéticos correspondientes.

La observación de múltiples líneas fuertes simultáneas de un mismo elemento también es un criterio para elevar la confiabilidad de la identificación de los mismos. Así, si en un espectro tenemos la presencia de una línea fuerte de un elemento en particular, hay gran probabilidad de encontrar otras líneas fuertes del mismo elemento en el espectro [10]. Un ejemplo de esto se puede observar en la Figura 7, donde la presencia de cuatro líneas en el espectro aumenta la confiabilidad en la identificación de cada una de ellas.

En LIBS ciertos elementos generan con dificultad líneas claras, lo que complica su identificación. Esto se debe entre otras cosas a que los picos sean ocultados por otros picos de otros elementos [10]. Por ejemplo, elementos como el azufre, cloro, flúor, no son fácilmente detectables con LIBS, ya que sus líneas de emisión más fuertes caen en el ultravioleta del vacío (VUV:125nm-190nm) y aplicaciones de LIBS en esta región del espectro son complicadas debido a la fuerte absorción del oxígeno del aire [47] [48].

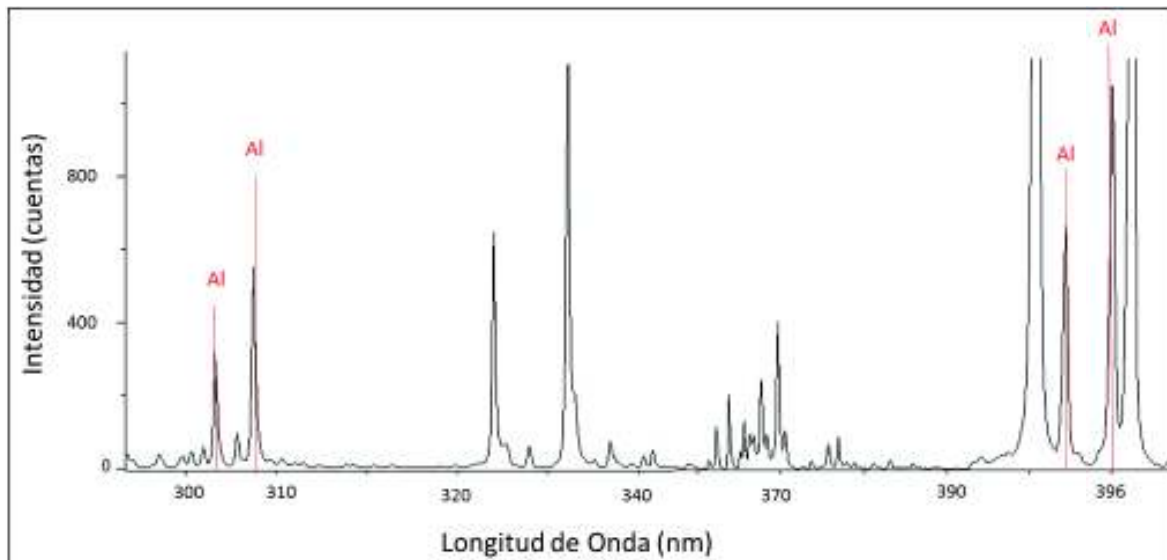


Figura 7.- Identificación de líneas de Aluminio Al.

Se observa un típico espectro LIBS, donde se identifican líneas de emisión del Aluminio en 308.2 nm, 309.3nm, 394.4nm y 396.2nm, marcadas en rojo. Es más fácil asociar una línea particular a un elemento cuando existen ya otras líneas en el espectro.

2.4. Análisis Cuantitativo con LIBS

El análisis cuantitativo en LIBS se refiere a obtener la concentración absoluta o relativa de los elementos constitutivos o mayoritarios de una muestra desconocida, bien sea en concentración de especies en la muestra (partes por millón (ppm)), masa absoluta (gramos), o porcentaje de masa [10]. Dentro del análisis cuantitativo con LIBS hay varios parámetros que afectan la precisión de un análisis, es por eso que se puede decir que en lugar de ser un análisis cuantitativo se realiza un análisis semicuantitativo de la muestra estudiada [9]. Algunos de estos parámetros pueden ser controlados, como la estabilidad de la energía del pulso láser, mientras que otros parámetros son dependientes del procedimiento experimental o de la muestra analizada sobre lo cual no puede haber un alto grado de control [9] [17].

Se han propuesto varias maneras de obtener información cuantitativa de las mediciones de LIBS. El enfoque más común es medir las intensidades de las líneas espectrales en relación con patrones estándar conocidos con anterioridad por medio de una curva de calibración [16] [24]. Esta curva depende de gran manera de las condiciones de análisis, es

decir que las condiciones ambientales y del equipo deben ser las mismas cuando se hace el análisis cuantitativo de una muestra que cuando se realiza la curva de calibración para esa misma muestra, pero de manera más fundamental de que se tengan los estándares respectivos [10]. Los estándares ideales son sustancias muy similares a la muestra problema, en los que solamente contados elementos varíen en concentración relativa. Lo que garantiza que los espectros se generen en entornos químicos similares [12] [42].

En 1997 Ciucci et al. [17] introdujeron y patentaron un nuevo método para el análisis LIBS sin calibración, llamado *Calibration-free LIBS* o CF-LIBS por sus siglas en inglés. El método CF-LIBS supera uno de los problemas como lo es el efecto matriz, dando un análisis elemental cuantitativo con mayor precisión de la muestra sin utilizar ningún tipo de curva de calibración o muestra de referencia. CF-LIBS permite obtener la cuantificación de cada elemento presente en la muestra mediante la interpretación de resultados experimentales usando las ecuaciones que describen el plasma [17]. Este método (CF-LIBS) se usa en este trabajo junto con un software desarrollado expresamente para procesar este algoritmo [49].

2.5. Consideraciones Muestrales

LIBS es un método puntual de análisis, dado que el área ablacionada por el láser es muy pequeña (de micras hasta miles de micras) comparada con otras técnicas espectroscópicas, por lo que es importante que la superficie ablacionada sea homogénea o representativa de la muestra. [9] [10]. Otras consideraciones que tener serían la forma de muestreo superficial y el número de disparos por punto de análisis [50]. Las muestras sólidas no siempre se pueden considerar homogéneas a excepción de ciertos metales y algunos polímeros [51]. Cuando la superficie presenta ciertas irregularidades de forma o distribución de grano, la ablación del Láser se puede hacer en varios puntos de la muestra si interesa promediarlos y obtener una buena representatividad de manera estadística [27]. Desde luego, también puede ser de interés manejar cada punto con independencia de los otros si se trata de caracterizar la heterogeneidad de la misma [10] [52].

Por otro lado, en LIBS los cambios en la geometría del sistema afecta de manera sustancial las mediciones y los resultados del análisis, esto incluye la metodología de enfoque del pulso láser sobre el objetivo y la recolección de luz del plasma [33]. El enfoque refiere a la distancia entre el sistema óptico y la muestra analizada, cuyos cambios conllevan una variación en la cantidad de material ablacionado y removido de la superficie de la muestra, así como cambios en la densidad electrónica del plasma y su temperatura, que también afecta la señal que es emitida por cada elemento [53]. Por lo tanto, mantener fija la distancia de muestreo es esencial para la obtención de buenos resultados en el análisis, sin embargo, esto no siempre es posible debido a la heterogeneidad en forma física de la muestra. Este inconveniente se puede solucionar con el uso de un sistema óptico de mayor

longitud focal, para que las variaciones de distancia entre la muestra y el sistema puedan considerarse despreciables [10] [54] [55].

2.6. Análisis LIBS sin métodos de calibración (CF-LIBS)

El método LIBS sin calibración o CF-LIBS por sus siglas en inglés, permite la obtención de resultados cuantitativos sin la necesidad de muestras de referencia o de calibración, superando el “efecto matriz” haciendo cada medición auto consistente al eliminar la necesidad de comparar con curvas de calibración previas. El efecto matriz hasta ahora ha sido uno de los mayores problemas en el análisis cuantitativo al usar LIBS [20]. CF-LIBS permite obtener información cuantitativa mediante una correcta interpretación de resultados experimentales debido a que se toma en cuenta los parámetros físicos que caracterizan las condiciones del plasma de acuerdo al trabajo de Ciucci et al. [17]. Esta técnica se vuelve una alternativa viable para procedimientos analíticos con la posibilidad de medir muestras heterogéneas (composición y forma) desconocidas, así como también de hacerlo *in situ*. La técnica ha sido aplicada ya en algunos estudios en el campo del patrimonio cultural; entre los cuales se tiene la determinación analítica de la composición de pigmentos, análisis de objetos antiguos de bronce y cerámica [13] [20] [22] [50] [56].

2.6.1. Fundamentos de la Técnica CF-LIBS

La técnica CF-LIBS plantea la hipótesis de que el espectro contiene todo lo que se necesita para derivar la composición de la matriz. Sin embargo, el plasma inducido por láser es un objeto muy complejo; por lo que su descripción realista no es alcanzable con modelos matemáticos simples [56]. Para que esta técnica pueda ser empleada se adoptan varias suposiciones: ablación estequiométrica por láser (la composición del plasma es exactamente la que se halla en la muestra), equilibrio termodinámico local (LTE) y plasma ópticamente delgado [42] [56].

Bajo las suposiciones antes mencionadas se usan distribuciones estadísticas estándar, es decir los niveles excitados se van poblando de acuerdo a la distribución de Boltzmann y los estados de ionización se pueblan de acuerdo con las ecuaciones de equilibrio de Saha-Boltzmann [56]. Estas distribuciones describen como se pueblan los niveles de energía de los átomos neutros y ionizados, que son los responsables de las transiciones que dan origen a la emisión de luz en forma de un espectro de líneas discretas [18] [56]. Estas distribuciones permiten obtener la intensidad de emisión y por medio de un ajuste lineal versus la energía se puede obtener la densidad electrónica y la temperatura electrónica del plasma; y finalmente la composición de una muestra desconocida [17] [22] [49].

El plasma LIBS no siempre es ópticamente delgado, por lo que la auto-absorción se convierte en un problema a tomar en cuenta en la técnica [22] [34]. Un algoritmo

adecuado, como el que se usa en CF-LIBS, para aplicar este método considera correcciones adecuadas para esto [20].

2.6.1.1. Ablación Estequiométrica

Ablación estequiométrica quiere decir que la composición del plasma luminoso es la misma que la del blanco ablacionado [54] [57]. Hay ciertos factores, tanto geométricos como de apantallamiento por parte del plasma, que afectan la consistencia de la estequiometría; por ejemplo, un cráter formado por sucesivos pulsos láser, lo cual con un adecuado refrescamiento de la superficie de muestreo se reduce este problema [58] [59].

2.6.1.2. Equilibrio Termodinámico Local (LTE)

Cuando un plasma está en equilibrio termodinámico (TE) todo el sistema compuesto por electrones, átomos, iones, y radiación puede ser descrito completamente en la mecánica estadística por distribuciones de equilibrio que se caracterizan por una misma temperatura [19] [60]. Bajo condiciones de equilibrio termodinámico cada proceso elemental está balanceado completamente por su reacción inversa (igual número de reacciones por tiempo y volumen); Por ejemplo, cada fotón emitido debe ser inmediatamente reabsorbido dentro del plasma. Cuando este principio se rompe se tiene una separación del equilibrio termodinámico y un nuevo equilibrio puede ser establecido, a esta aproximación se la denomina Equilibrio Termodinámico Local o LTE por sus siglas en inglés [61] [62].

El LTE considera que los parámetros intensivos del plasma varían muy lentamente en espacio y tiempo (plasmas cuasi-estacionarios), lo hacen tan lento que en un punto cualquiera del plasma se considera que se ha establecido un equilibrio termodinámico en una vecindad alrededor de ese punto [60] [62] [63]. En LTE si la energía perdida por radiación es menor a la que involucra a otros procesos dentro del plasma las distribuciones de Saha-Boltzmann para la función de partición de iones dentro del plasma, y de Maxwell para las energías son una descripción válida del sistema [19] [21]. Sin embargo, en este caso se tendría que:

$$T_{exc} = T_e = T_H \neq T_v \quad (2.3)$$

donde, T_{exc} es la temperatura de excitación que caracteriza la función de distribución de un estado atómico, T_e es la temperatura electrónica, T_H es la temperatura de las partículas pesadas y T_v es la temperatura que describe la distribución de fotones [21].

Los fenómenos como el aumento del transporte de partículas cargadas dentro y fuera del plasma son importantes en el caso de plasmas de pequeñas dimensiones ya que pueden conducir a diferentes dinámicas de los procesos inelásticos implicados en el sistema, provocando salidas del equilibrio de Boltzmann y del equilibrio de Saha [21] [64].

Las condiciones LTE pueden ser probadas siguiendo un criterio derivado en formulaciones ligeramente diferentes por varios autores llamado criterio de McWhirter, que se puede expresar de la siguiente manera [21] [65]:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} (T)^{1/2} (\Delta E)^3 \quad (2.4)$$

donde, T es la temperatura del plasma, n_e es la densidad electrónica y ΔE es la diferencia de energía con el estado base del estado en cuestión. El criterio de McWhirter es necesario, pero no suficiente para la existencia de un LTE que se logra en las primeras etapas de vida del plasma [20] [21] [62].

2.6.1.3. Ecuación de Boltzmann

Las poblaciones de los diferentes niveles de energía de las especies en los plasmas LIBS se distribuyen según la ley de Boltzmann [19] [66]. De acuerdo con la expresión siguiente:

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)}}{U(T)} \quad (2.5)$$

donde, N_i es el número de partículas en el estado i , E_i es la energía del i -ésimo estado, g_i es la degeneración del nivel energético i , T es la temperatura del plasma, N es el número de partículas, $U(T)$ es la función de partición y k_B es la constante de Boltzmann [19][63]. La función de partición estadística $U(T)$, se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$U(T) = \sum g_i e^{-\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad (2.6)$$

Los átomos que han ganado energía regresan a su estado base mediante la emisión de fotones, los cuales tienen una longitud de onda específica para cada transición esto da lugar a las líneas espectrales [67]. Si se conoce la energía y la degeneración de los niveles superiores para cada transición y la longitud de onda emitida, entonces se puede deducir la temperatura de excitación. Los resultados más precisos se obtienen con las transiciones entre niveles ampliamente separados entre ellos [24]. La siguiente relación nos da la intensidad de línea emitida en relación con el número de átomos que realizan la transición de manera efectiva en una determinada longitud de onda [68].

$$I_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} N_i A_{ij} \quad (2.7)$$

donde, I_{ij} es la intensidad de línea emitida, λ_{ij} es la longitud de onda de la transición, y A_{ij} es la probabilidad de la transición. Reemplazando (2.5) en (2.7) se tiene que:

$$I_{ij} = \frac{hc N g_i A_{ij}}{4\pi\lambda_{ij} U(T)} e^{-\left(E_i/k_B T\right)} \quad (2.8)$$

La intensidad de línea emitida se puede expresar en $\text{fotones}/\text{s.cm}^2$. En las mediciones reales la eficiencia del sistema colector afecta como un factor de escala la intensidad medida de la línea, por lo que (2.8) se puede escribir como:

$$I_{ij} = FC_s A_{ij} \frac{g_i e^{-(E_i/k_B T)}}{U(T)} \quad (2.9)$$

dónde: I_{ij} es la intensidad de línea medida, C_s es la concentración de la especie atómica, F es un parámetro experimental introducido *ad hoc* para tener en cuenta la eficiencia óptica del sistema de colección, así como la densidad y volumen del plasma [19] [69] [18].

En la ecuación (2.9) la intensidad de la línea espectral es el resultado de la medición del plasma inducido por la ablación. Aquí, los parámetros espectroscópicos A_{ij} , g_i y E_i pueden obtenerse a partir de bases de datos espectrales, por ejemplo, en (NIST) [46] y los parámetros F , C_s , así como los valores de T deben determinarse a partir de los datos experimentales [66] [18]. La función de partición de cada especie se puede calcular a partir de los datos espectroscópicos a través de la temperatura del plasma [17] [69]. La ecuación de Boltzmann (2.9) puede ser escrita de manera lineal, tomando el logaritmo de esta y sustituyendo, entonces:

$$y = \ln \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}} \quad (2.10)$$

$$x = E_i \quad (2.11)$$

$$m = -1/k_B T \quad (2.12)$$

$$q_s = \ln \frac{C_s F}{U(T)} \quad (2.13)$$

tomando el logaritmo de (2.9) y sustituyendo (2.10), (2.11), (2.12) y (2.13) se obtiene la siguiente relación lineal entre los parámetros x y y de la siguiente manera:

$$y = mx + q_s \quad (2.14)$$

El espacio bi-dimensional definido por (2.14) se llama el plano de Boltzmann y cada línea de emisión se puede representar como un punto en este plano. A manera de ejemplo consideramos las 5 líneas de aluminio (Muestra "Manzano - 7 de enero del 2008"), representadas en el espectro de la Figura 8. La Tabla 1 muestra los parámetros espectroscópicos correspondientes a estas líneas lo que permite asociar cada línea como un punto en el plano de Boltzmann correspondiente. La Figura 9 muestra una relación lineal en el gráfico de Boltzmann, la pendiente de esta línea permite estimar la temperatura del plasma para esta especie química por medio de la ecuación (2.12) en las condiciones de LTE; en este caso $T \sim 5009.37$ K.

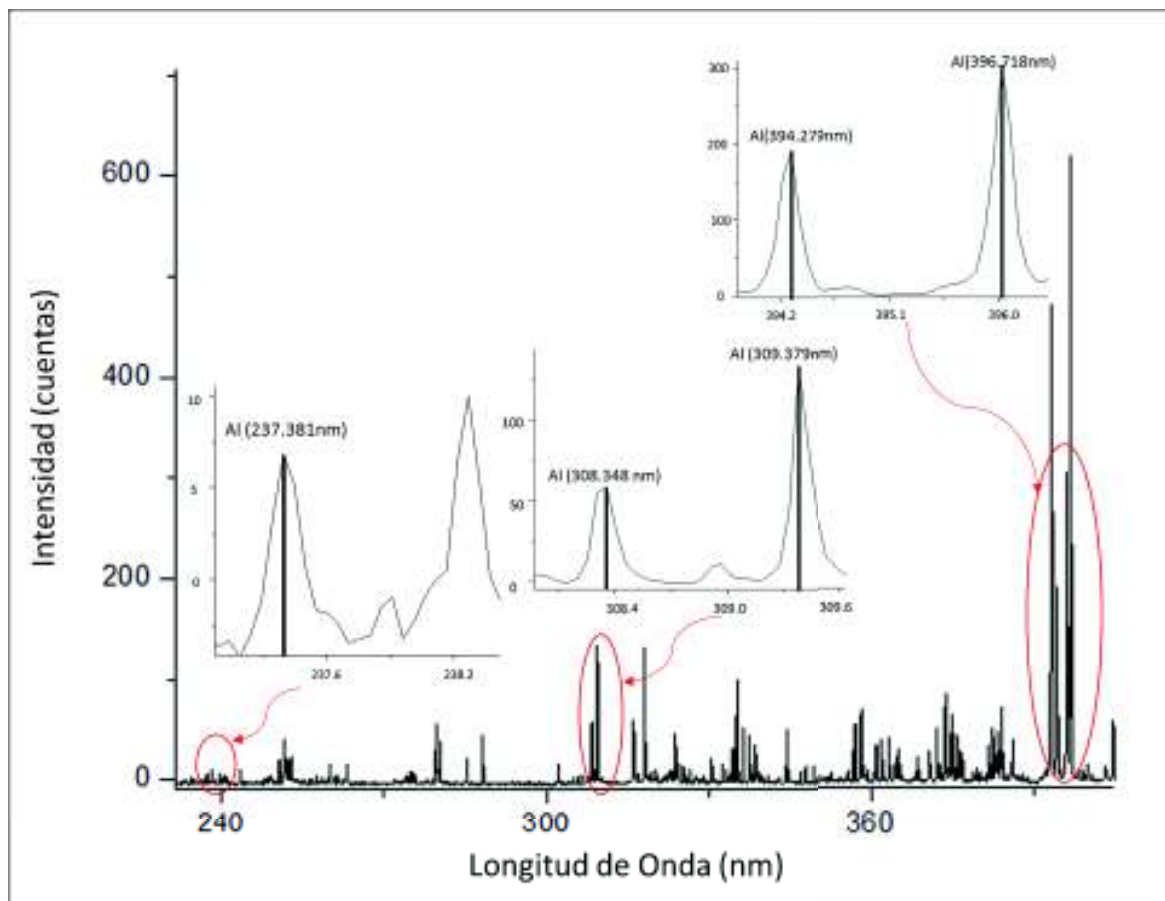


Figura 8.- Líneas espectrales de Al en un espectro LIBS.

El espectro pertenece a la muestra "Manzano - 7 enero 2008", y se puede observar la región de 230 nm- 400 nm. Se observan 5 líneas de emisión del aluminio: 237.381 nm, 308.348 nm, 309.379 nm, 394.279 nm, y 396.718 nm. Los parámetros espectroscópicos correspondientes están en la Tabla 1.

Tabla 1.- Parámetros espectroscópicos de las 5 líneas del aluminio de la Fig. 6 incluyendo sus transiciones energéticas.

	$\lambda(\text{nm})$	g_i	A_{ij}	E_i (eV)	$\ln\left(\frac{\text{Intensidad}}{g_i \cdot A_{ij}}\right)$	nivel inferior		nivel superior			
Al	237.381	6	0.86	5.2266	0.003868477	$3s3p^2$	$4p$	$5/2$	$3s3p(3p^0)3d$	$4D^0$	$5/2$
	308.348	4	0.63	4.0237	3.148180825	$3s^23p$	$2p^0$	$1/2$	$3s^23d$	$2D$	$3/2$
	309.379	6	0.74	4.0103	3.408974866	$3s^23p$	$2p^0$	$3/2$	$3s^23d$	$2D$	$3/2$
	394.279	2	0.493	3.1467	5.269821893	$3s^23p$	$2p^0$	$1/2$	$3s^24s$	$2S$	$1/2$
	396.718	2	0.98	3.1274	5.045266738	$3s^23p$	$2p^0$	$3/2$	$3s^24s$	$2S$	$1/2$

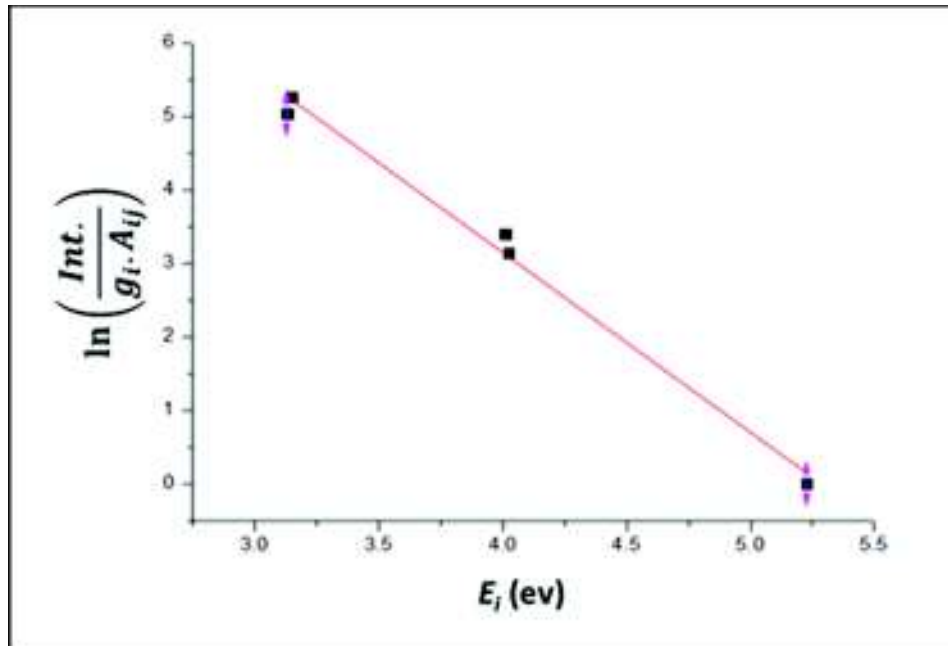


Figura 9.- Gráfico de Boltzmann del análisis de 5 líneas de aluminio en una muestra de ceniza volcánica. Se observa cada línea del Al como un punto en el plano de Boltzmann. La relación lineal correspondiente permite obtener la temperatura del plasma según las ecuaciones (2.10)- (2.14).

Un gráfico de Boltzmann completo muestra varias rectas con pendiente m e intercepción q_s , cada una corresponde a una especie atómica diferente, como se puede observar en la Figura 10 [70].

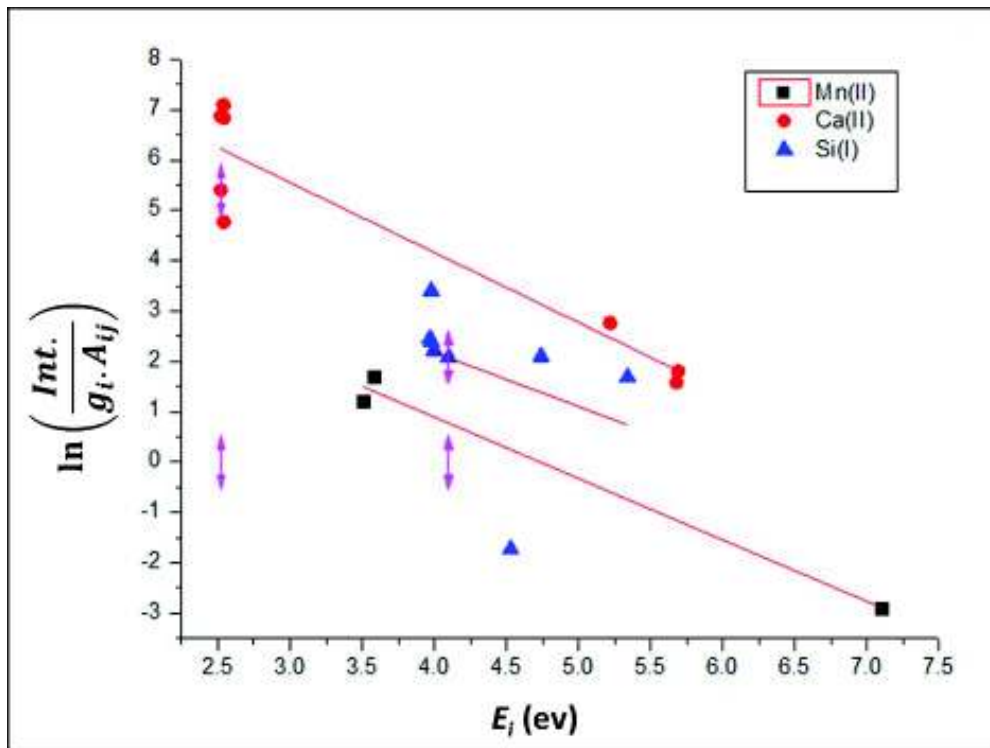


Figura 10.- Gráfico de Boltzmann del análisis de una muestra de ceniza volcánica.

El gráfico de Boltzmann para varios elementos en la muestra "Manzano-7 enero 2008". Las tres líneas representan los resultados de un ajuste lineal de los datos Si (I), Ca (II), Mn (II). Donde (I) representa el estado base y (II) representa el primer estado excitado de la especie química correspondiente. Las pendientes son el inverso de la temperatura y el hecho de que todas sean similares confirma la hipótesis de LTE para este análisis. Las temperaturas de las especies son: $T_{Si(I)} = 11362.66K$, $T_{Ca(II)} = 8804.49 K$, $T_{Mn(II)} = 10020.79K$.

De acuerdo con la Ecuación 2.14 la pendiente m de los gráficos de Boltzmann está relacionada con la temperatura del plasma, mientras que la intercepción q_s es proporcional al logaritmo de la concentración de la especie. En principio, en condiciones de LTE y luego de determinar la temperatura (T_e) del plasma, la concentración de una especie puede obtenerse a partir de la medición de una sola línea experimental [21]. Sin embargo, debido a las incertidumbres bastante grandes existentes en la literatura sobre los coeficientes A_{ij} , se debe obtener una medida de concentración precisa usando varias líneas espectrales a diferentes energías. El error general en el gráfico de Boltzmann se puede estimar como la desviación estándar de los puntos con respecto al mejor ajuste lineal [20]. Entonces, el factor F puede determinarse normalizando a unidad la suma de la concentración de especie C_s por medio de la relación [17] [18] [69]:

$$\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s U(T) e^{q_s} = 1 \quad (2.15)$$

La concentración de todas las especies atómicas en la muestra puede ser obtenida como:

$$C_s = \frac{U(T)}{F} e^{q_s} \quad (2.16)$$

El valor de concentración determinado por la Ecuación 2.16 se refiere a una especie. Para obtener la composición elemental es suficiente añadir los valores correspondientes a las especies neutras(I) y de primera ionización(II) del mismo elemento, es decir la concentración total para un elemento dado M viene dada por:

$$C_M^{TOT} = C_M^{(I)} + C_M^{(II)} \quad (2.17)$$

2.6.1.4. Ecuación de Saha

La ecuación de Saha se utiliza para el cálculo de la cantidad de especies en base de la densidad, la temperatura y la composición química del plasma [20]. Esta relación se basa en el supuesto caso en donde el plasma se encuentra en condiciones de LTE y tomando en cuenta las interacciones fotón-partícula por colisiones. En otras palabras, la ecuación de Saha considera la cantidad de electrones libres y de iones que se hallan en el sistema [18] [69] [71]:

$$\frac{N_e N^Z}{N^{Z-1}} = \frac{2U^Z(T)}{U^{Z-1}(T)} \left(-\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\left(-\frac{E_\infty^Z - E_\infty^{Z-1}}{k_B T} \right)} \quad (2.18)$$

Donde, N_e es la densidad electrónica, N^Z es la densidad de iones en el estado de ionización Z , N^{Z-1} es la densidad de iones en el estado de ionización $Z-1$, E_∞^Z es la energía necesaria para extraer $Z-1$ electrones del átomo y m_e es la masa del electrón.

2.6.1.5. Ecuación de Saha-Boltzmann

Cuando sólo se conoce la concentración de una especie atómica dada es posible deducir la concentración de las otras etapas de ionización haciendo uso de la ecuación de Saha-Boltzmann. Esta ecuación se construye incluyendo líneas de átomos y iones del mismo elemento en la regresión lineal, así la diferencia de energía efectiva se ve reforzada por la energía de ionización [50] [57]. La Ecuación 2.19 permite determinar la concentración de las especies iónicas, cuando se conoce la concentración de las otras especies del mismo elemento, si se conoce la densidad electrónica de plasma [17] [69]:

$$\frac{N_e N_o^{II}}{N_o^I} = 6.0 \times 10^{21} \frac{g_o^{II} T^{3/2}}{g_o^I} e^{-\left(\frac{E_0}{T}\right)} \quad (2.19)$$

donde, N_o^I es la población del estado base de la especie atómica neutra (I), N_o^{II} es la población del estado base de la especie atómica una vez ionizada (II), g_o^{II} es la degeneración del estado base de la especie atómica una vez ionizada, g_o^I es la degeneración del estado base de la especie atómica neutra, T es la temperatura del plasma obtenida por el gráfico de Boltzmann y E_0 es el potencial de ionización (en eV) de la especie atómica neutra (I) en su estado base.

2.6.2. Algoritmo CF-LIBS

¿Cómo se pueden aplicar las condiciones físicas indicadas anteriormente de manera práctica en la evaluación de las concentraciones de especies químicas en LIBS? La respuesta involucra delinear un algoritmo adecuado [17]. Cuando la señal espectral muestra líneas que pertenecen sólo a un estado de ionización para cada componente atómico no se puede calcular el valor de la densidad electrónica (N_e) directamente mediante la Ecuación 2.19. En este caso puede usarse un algoritmo iterativo, que como primer paso asume un valor razonable por defecto de N_e para el primer ciclo de cálculos. Al final de cada ciclo N_e se evalúa como la suma del número de iones resultante del mismo cálculo (condición de neutralidad del plasma) y se sustituye al valor anterior, el ciclo se repite hasta la convergencia de N_e . El algoritmo de análisis cuantitativo descrito anteriormente se esboza en la Figura 11 como un diagrama de flujo que incluye los diferentes casos señalados [17].

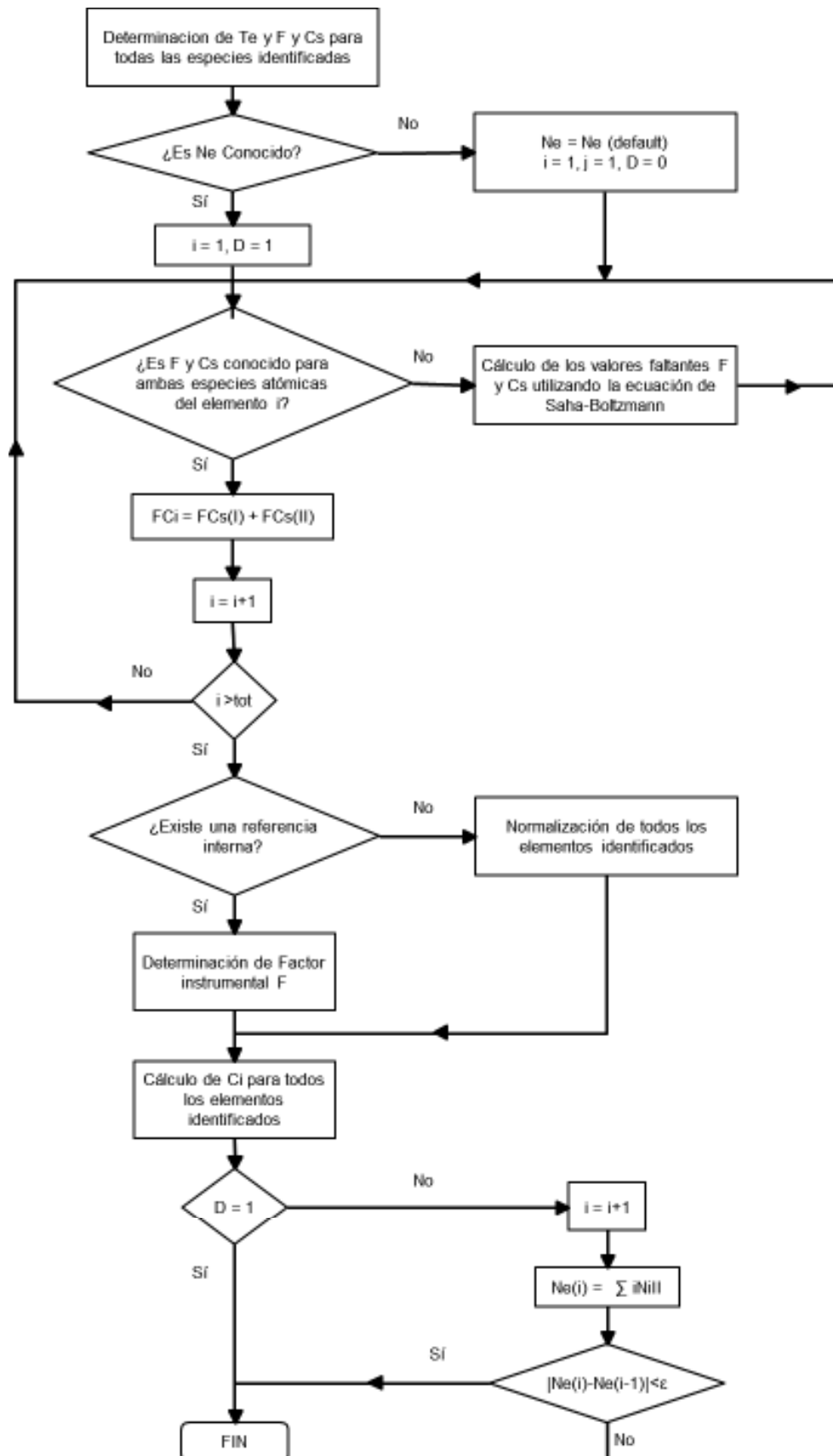


Figura 11.- Diagrama de Flujo del Algoritmo CF-LIBS.

Pasos a seguir para análisis cuantitativo de muestras sin curvas de calibración. Adaptado de [17].

2.6.2.1. Temperatura Electrónica del Plasma

Espectroscópicamente la temperatura T_e del plasma se mide a partir de la intensidad relativa de dos líneas ópticamente delgadas de la misma especie iónica que tienen una pequeña separación en el intervalo de longitudes de onda y una gran separación en sus estados excitados superiores (Gráfico de Boltzmann) [17] [72]. Sin embargo, la temperatura de ionización se puede calcular a partir de la intensidad relativa de dos líneas que se originan a partir de dos etapas de ionización consecutivas. Esto mejora la precisión de la medición de la temperatura debido a la mejora de la separación de los estados superiores excitados por la energía de ionización (Saha-Boltzmann) [17] [73].

2.6.2.2. Línea H_α del Hidrógeno

La emisión de la línea α del hidrógeno (H_α) puede originarse a partir de la pequeña concentración de agua en la humedad natural del ambiente [74]. La línea H_α es una línea ópticamente delgada, bien aislada caracterizada por una gran relación señal/ ruido y que persiste un tiempo largo después de la terminación del pulso láser [75]. La teoría del impacto de electrones considera el ensanchamiento de la línea H_α como resultado de los impactos de los electrones libres en el plasma (aproximación de impacto) [73] [74] [76].

Las líneas H_α son susceptibles al efecto Stark y sufren ensanchamientos importantes detectables. Mediante el estudio de estos ensanchamientos se puede estimar el nivel de influencia de este efecto en el espectro completo. Esto permite estimar la densidad electrónica del plasma, parámetro fundamental para los cálculos en el modelo CF-LIBS [75]. Existe una relación entre el ensanchamiento Stark y la densidad electrónica cuando los tiempos de retraso son pequeños y el plasma ópticamente denso [39] [42]. Como los efectos de ensanchamiento son más fuertes para los átomos que muestran el efecto Stark lineal, las líneas H_α presentan mayor ensanchamiento, el ancho típico Stark de las líneas H_α es un orden de magnitud mayor que el de los elementos más pesados. Por lo tanto, la densidad electrónica N_e (cm^{-3}) se calcula independientemente utilizando el ensanchamiento Stark medido experimentalmente de la línea de Balmer H_α ubicada en 656,28 nm [75]. Los anchos combinados debidos al ensanchamiento de iones y electrones dan como resultado la siguiente expresión para la densidad de electrones:

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} cm^{-3} \quad (2.20)$$

Donde, $\Delta\lambda_{1/2}$ es el ancho del perfil lorentziano (FWHM) de la línea H_α y $\alpha_{1/2}$ representa el ancho a mitad del perfil Stark reducido. $\alpha_{1/2}$ es una función débil de la densidad y temperatura de los electrones. Los valores de $\alpha_{1/2}$ se tabulan en la Tabla III.a de [39].

2.7. Algoritmo de Corrección para la Auto-absorción

Las líneas auto-absorbidas tienen intensidades medidas inferiores a las esperadas y formas aplanadas en el tope, dando a notar que existe así una menor concentración del elemento [34]. Sin embargo, existen métodos analíticos para discriminar las líneas saturadas de las no saturadas que permiten no subestimar la abundancia de elementos. Esto es particularmente cierto para los elementos mayoritarios para los cuales los efectos no lineales pueden ser significativos [34] [77].

Una vez que las líneas auto-absorbidas son identificadas e individualizadas, es necesario implementar correcciones adecuadas en el algoritmo CF-LIBS para estimar la intensidad esperada de la línea en el caso de un plasma ópticamente delgado para mejorar la confiabilidad y precisión de la evaluación cuantitativa de la composición del material [20] [34] [78].

El trabajo de Bujalic et al. [34] muestra una corrección para la auto-absorción en el procedimiento CF-LIBS; el cual consta de un algoritmo recursivo cuyo diagrama de flujo está representado en la Figura 12. Todos los pasos del procedimiento son ejecutados automáticamente por un software especializado llamado LIBS ++, especialmente realizado en IFAM - CNR (Instituto de Física Atómica y Molecular (Pisa- Italia)) para el análisis CF-LIBS de espectros de LIBS [20] [34] [49].

Como primer paso se da una evaluación preliminar de la composición de la muestra utilizando el procedimiento CF-LIBS sin ninguna corrección. El siguiente paso es el cálculo de la densidad de número absoluto N de todas las especies diferentes [34]; para ello se pueden utilizar varios métodos, entre ellos: N se puede encontrar utilizando un modelo de simulación de expansión de plasma o medirse experimentalmente utilizando técnicas interferométricas [79] [80].

Un enfoque más simple nos permite calcular N a partir de la información ya disponible en el espectro LIBS; de hecho, el conocimiento de la densidad electrónica, la temperatura del plasma y la abundancia relativa de todas las especies presentes en la pluma, junto con la condición de neutralidad del plasma, permite la determinación de la densidad absoluta del plasma [34].

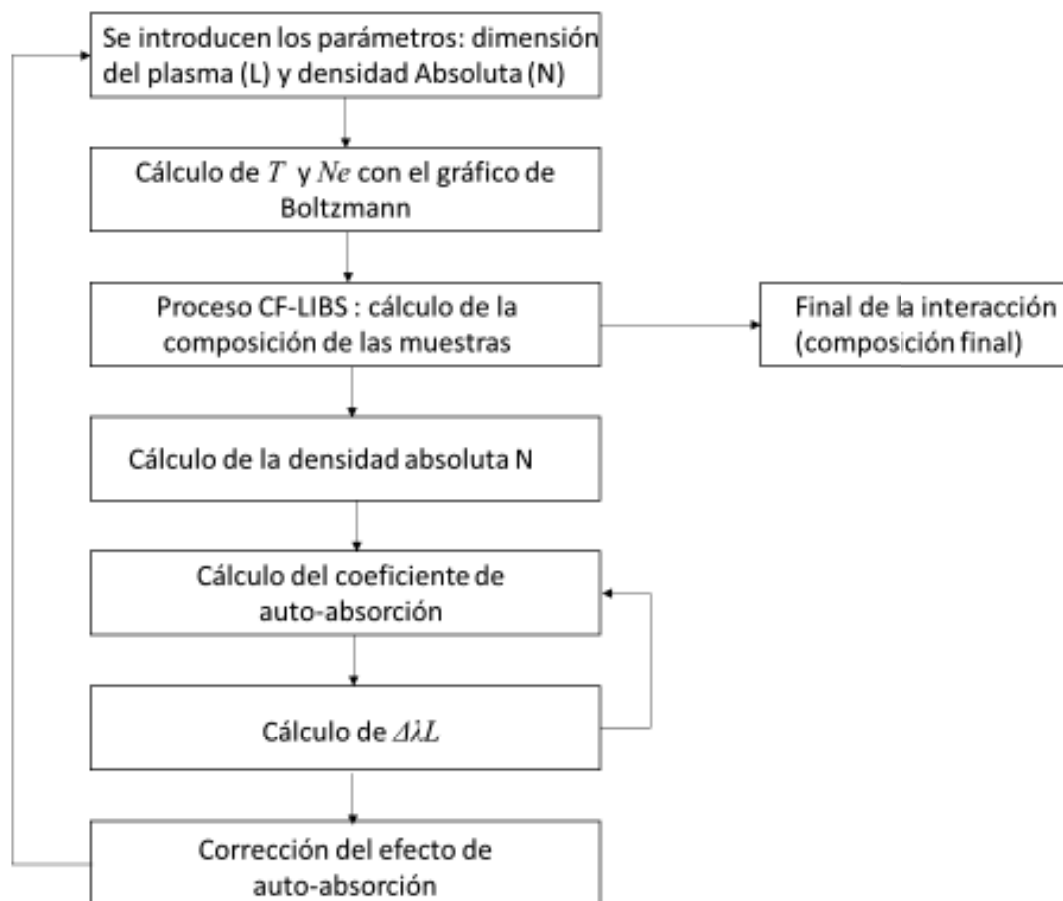


Figura 12.- Diagrama de flujo del algoritmo de corrección de auto-absorción. Adaptado de [34].

Debido a la condición de neutralidad del plasma cada electrón libre es equilibrado por un ion, de manera que:

$$\sum_i N_i^{II} = N_e \quad (2.21)$$

donde, N_i^{II} es el número absoluto de iones del elemento i en la pluma. Tomando en cuenta la abundancia relativa para cada especie como:

$$n_i^{II} = \frac{N_i^{II}}{N_{TOT}} \quad (2.22)$$

entonces, la ecuación (2.21) queda como:

$$N_{TOT} \sum_i n_i^{II} = N_e \quad (2.23)$$

de donde la densidad absoluta puede ser calculada. El último paso del procedimiento es el cálculo real de la intensidad que tendría la línea en ausencia de efectos no lineales. Luego de corregir las intensidades experimentales de todas las líneas de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, se puede volver a calcular la temperatura del plasma, la densidad de electrones y la composición de plasma [34].

2.8. Técnica Espectroscopía Dispersiva de Energía de Rayos X (EDS)

La técnica de Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X o por sus siglas en inglés EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) [81], se compone por un microscopio electrónico de barrido o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), o una Sonda Electrónica de Micro analizador, incluye un detector de Rayos-X sensible hecho de cristales típicamente de Si o Li que trabajan a voltajes bajos con el fin de mejorar la sensibilidad, éste absorbe la energía de los Rayos-X entrantes por ionización, lo que produce electrones libres en el cristal que se convierten en conductores y generan un sesgo de carga eléctrica, la absorción de los Rayos-X convierte esta energía en voltajes eléctricos de tamaño proporcional, lo que genera a su vez los espectros característicos de los elementos [82]; además consta de un enfriador de nitrógeno líquido y un software que recoge y analiza los espectros de energía [83] [84] [85].

2.9. Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente

La espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), es un tipo de espectroscopía de emisión en la que se genera inductivamente por medio de microondas un plasma a partir de soluciones de las muestras investigadas para producir átomos e iones excitados que emiten radiación electromagnética a longitudes de onda características de un elemento en particular [86] La técnica funciona con un plasma de argón de una temperatura aproximada de 6000K-10000K en el que se inyecta una muestra líquida atomizada, la des-excitación de las partículas cargadas en el plasma da origen a las líneas de emisión a diferentes longitudes de onda, cuya intensidad es indicativa de la concentración del elemento dentro de la muestra [87].

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

Este capítulo describe la metodología del trabajo realizado subdividida en: una descripción de los equipos usados en la investigación, la metodología de preparación de muestras, así como también determinar cuál de los métodos de preparación es el más adecuado para los análisis, elaboración de la curva de respuesta instrumental del equipo LIBS del departamento de Física de la EPN, análisis cualitativo de las muestras con LIBS, y un análisis cuantitativo de las muestras con CF-LIBS.

3.1. Instrumentación

3.1.1. Sistema LIBS

Para el presente trabajo se usó es un instrumento LIBS 2000+ (Ocean Optics Inc. Dunedin, FL) que usa un láser Nd: YAG con energías por pulso de hasta 250mJ, una longitud de onda de 1064nm y de 10ns de duración [88]. El equipo cuenta además con siete espectrómetros HR2000 de tipo Czerny –Turner, cuyos intervalos se pueden evidenciar en la Tabla 2. Cada uno de los espectrómetros posee como detector una matriz lineal CCD de 2048 pixeles que cubren sucesivamente el rango espectral de 200-1100 nm con una resolución de 0.1nm en la región ultravioleta y 0.3nm en la región infrarroja. Su sensibilidad está en el orden de los ppm y niveles de picogramos.

Tabla 2.- Espectrómetros del arreglo del equipo LIBS del departamento de Física de la EPN.

Espectrómetros de LIBS2000+		
espectrómetro	λ inicial (nm)	λ final (nm)
1	198.03	301.5
2	294.70	390.70
3	383.29	512.0
4	505.72	622.10
5	616.02	718.99
6	713.21	801.74
7	794.29	962.83

Asimismo, el sistema LIBS 2000+ cuenta con una cámara de muestras provistas con una plataforma trasladable sobre tres direcciones XYZ. La cámara puede ubicar fácilmente muestras de hasta 10 cm x 10 cm x 4 cm. Se cuenta además con una cámara de video para la inspección de las muestras durante la medición, con una lente de +50 mm la cual hace posible enfocar el pulso láser sobre la muestra. Un esquema del equipo y sistema se pueden apreciar en la Figura 13.

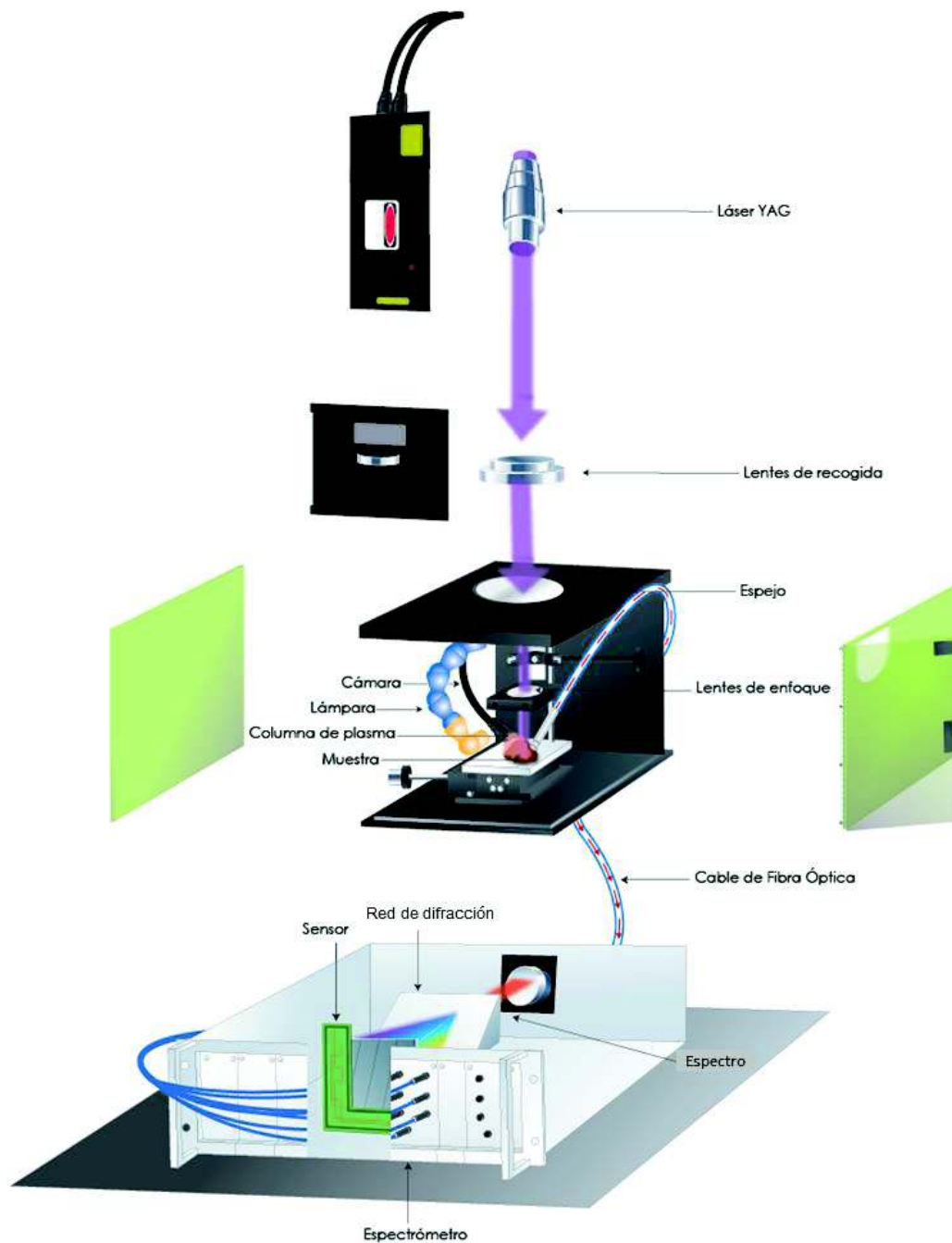


Figura 13.- El Láser del equipo LIBS 2000+ junto con un esquema del sistema de medición.
El esquema detallado muestra el equipo LIBS usado para este trabajo.

Los equipos adicionales utilizados en esta investigación se listan en el anexo E.

3.2. Metodología de Preparación de Muestras

En este trabajo se estudian 18 muestras de cenizas volcánicas, que consisten en su mayoría de un polvo fino, duro y ligeramente corrosivo [89]. Anteriores investigaciones [27] [32] [90], muestran que hay un inconveniente al ablacionar muestras en polvo con láser, ya que este es dispersado por el disparo y se deposita en toda la cámara del láser e incluso en las lentes [48]. Además, la homogeneidad de las muestras es importante al momento de tomar en cuenta la distancia al láser, ya que esta debe permanecer constante respecto de la muestra ablacionada, caso contrario se producen efectos de fluctuaciones en las medidas por el cambio de distancia [27]. Tomando esto en cuenta, la selección de muestras, así como la preparación de estas se detalla a continuación.

3.2.1. Selección de Muestras

El volcán Tungurahua (5023 metros sobre el nivel del mar) es un estratovolcán escarpado de 3000 metros de alto, situado en la región central del Ecuador. Junto con volcanes grandes tales como Cayambe, Antisana, Cotopaxi y Sangay, define la fila volcánica del este de los Andes Ecuatorianos Figura 14 a) [89].

Las 18 muestras estudiadas se recolectaron de las comunidades aledañas al volcán Tungurahua por parte del Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional (IG-EPN). Un mapeo de las zonas afectadas por la erupción del volcán de las cuales se han recolectado las cenizas se puede ver en la Figura 14 b). Las muestras fueron recolectadas entre los inicios del 2008 hasta mediados del 2010, como se detallan en la Tabla 3. Estas cenizas fueron seleccionadas con objeto de estudiar el comportamiento eruptivo del volcán en estos dos años; en los cuales ha tenido un comportamiento más pasivo en comparación con las fuertes explosiones de 1999 y de agosto de 2006 [2] [4] [7].

Tabla 3.- Tabla de las 18 muestras de cenizas volcánicas. Organizadas por fecha y lugar donde fueron recolectadas.

	cenizas volcánicas	
	comunidad	fecha de recolección
M1	BILBAO	11-feb-08
M2		26-may-10
M3	CAHUAJI	21-jun-09
M4		12-feb-10
M5		08-jun-10
M6	CHOGLONTUS	06-feb-08
M7		21-jun-09
M8		26-may-10
M9	EL MANZANO	07-ene-08
M10		06-feb-08 (piedra)
M11		06-feb-08
M12		14-ene-10
M13		27-jun-10
M14	PILLATE	11-feb-08
M15		31-may-10
M16	SANTA FE DE GALAN	09-feb-08
M17		12-feb-08
M18	YUIBUG	26-may-10

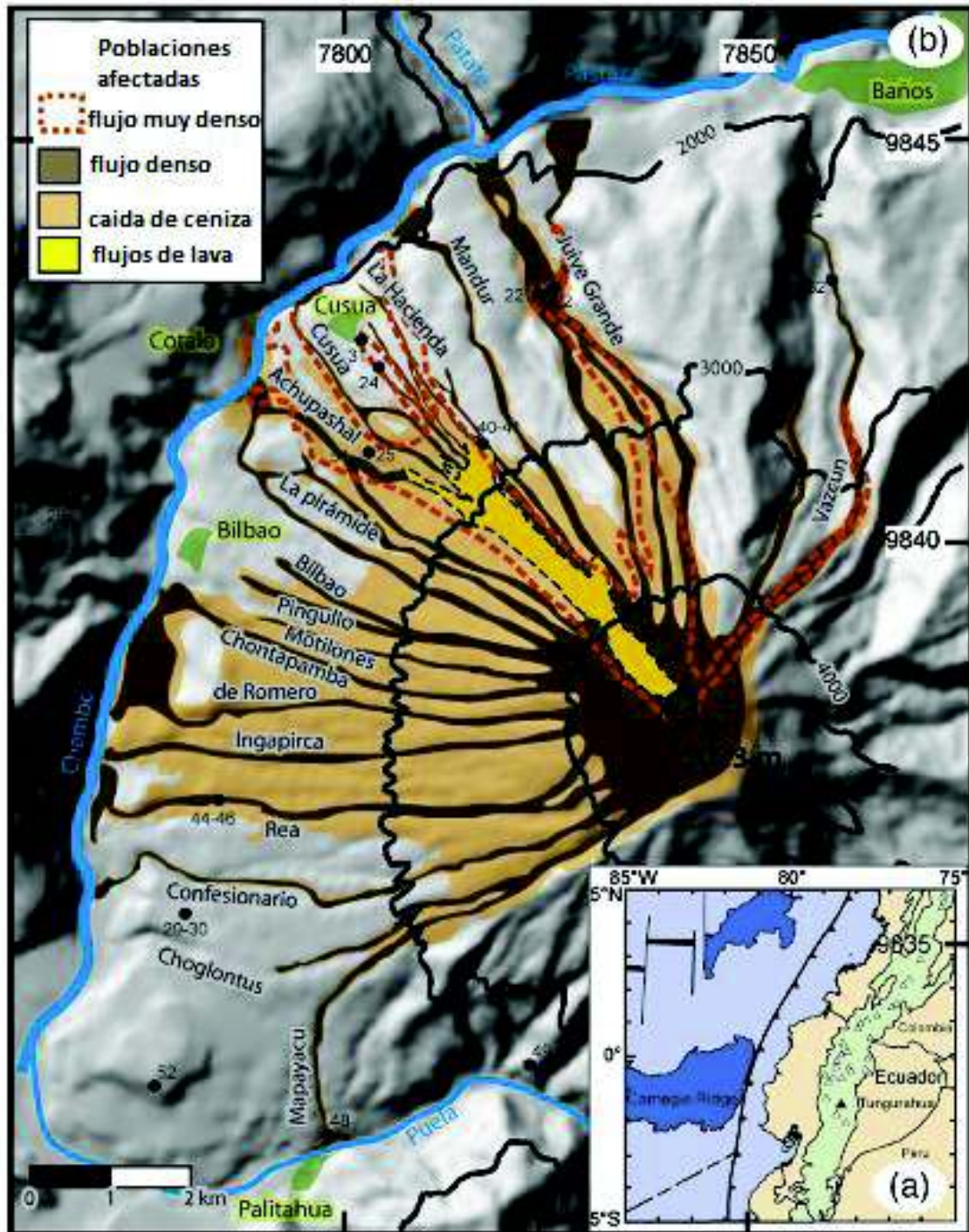


Figura 14.- Poblaciones afectadas y Dispersión de las columnas de ceniza.

(a) Configuración geodinámica del arco volcánico ecuatoriano. La cordillera de los Andes se define por el contorno de 2000 m, la zanja se muestra como una línea dentada, y los volcanes principales están indicados por triángulos abiertos. El volcán Tungurahua (representado por un triángulo negro) se encuentra en la parte sur de la zona volcánica del norte de los Andes. (b) Modelo de elevación digital. Muestra la distribución de los depósitos de las erupciones del volcán Tungurahua. Los depósitos de flujo piro clástico denso están restringidos a los canales de drenaje. Adaptado de [89].

3.2.2. Muestras para Análisis LIBS

Para el análisis es importante la homogeneidad de las muestras; para esto las cenizas recolectadas pasaron cuatro fases principales: la de molido, tamizado, prensado y sinterizado.

El proceso de molido se realizó con un mortero de cerámica para llevar a la ceniza desde un polvo oscuro hasta obtener un polvo más fino de color grisáceo, como se lo puede apreciar en la Figura 15. Se procesó alrededor de 10 g por muestra, empleando un tiempo de molido de 4 a 5 horas por cada una.



Figura 15.- Ceniza en la fase de molido.

En la parte izquierda tenemos ceniza volcánica de la muestra “Manzano 6 febrero 2008- aspecto piedra”, ceniza natural sin alteración en el mortero. En la parte derecha tenemos la ceniza después de haber sido pulverizada con el mortero.

El proceso de tamizado de las cenizas volcánicas se lo realiza para asegurar la homogeneidad del grano y un tamaño no mayor a 0.045 mm de espesor. Este proceso se realizó con un cedazo para cerámicos de marca Retsch.

El prensado de las cenizas se realizó en la Facultad de Ingeniería Mecánica de la EPN, para este proceso se usó una prensa hidráulica mediante la cual se compactó las cenizas a una presión de 11000 lbF. Se utilizaron 2 sustancias como aglutinantes, agua des-ionizada y carboximetilcelulosa (CMC). Tres pastillas fueron fabricadas por cada muestra, tratando de obtener una apariencia homogénea y fácil manipulación para la toma de datos en LIBS. El proceso de sinterización de las pastillas se realizó en un horno para cerámicos (CARBOLITE CF 1300), mediante el esquema de la Figura 16.

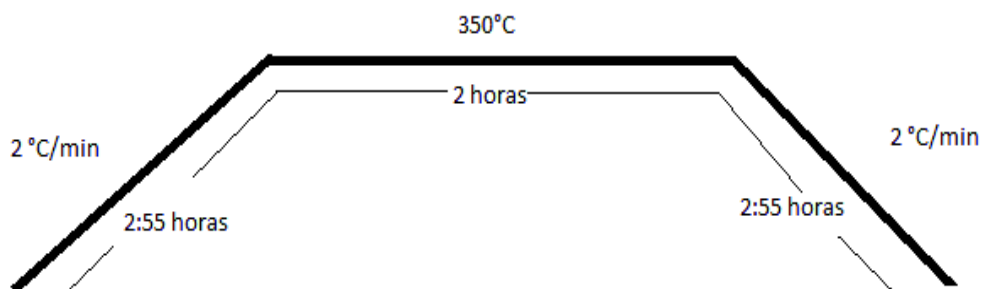


Figura 16.- Esquema de sinterización de las muestras.

El horno se programa para la sinterización de manera que la temperatura usada de subida es de 2°C/min, hasta alcanzar los 350°C en donde permanece en esa meseta por 2 horas, luego baja la temperatura a una tasa de 2°C/min, para esto fue necesario de 7 horas con 50 minutos.

De las características de mayor realce de LIBS sugiere la casi no preparación de las muestras y hasta la toma de datos *in situ*, por lo cual se consideró un método adicional de preparación de muestras, para esto se tomó el polvo molido de la ceniza y se lo colocó en una cinta doble faz pegado a una placa de microscopio. A este método adicional se lo llamó doble faz (DF).

Tomando en cuenta las consideraciones mencionadas y el hecho de que las muestras puedan analizarse en diferentes atmosferas se escogió para este estudio las atmosferas de aire común y Argón; se obtuvieron distintos tipos de análisis, los cuales se muestran en la tabla 4. Un ejemplo de los métodos de preparación de las muestras finales se puede observar en la Figura 17.

Tabla 4.- Métodos de preparación de las cenizas volcánicas para el análisis en LIBS

	Aglutinante	Prensado (Lbf)	Sinterización	Gas	Soporte	# de muestras
Método 1	Agua desionizada	11000	Si	Aire/argón	No	2
Método 2	Carboximetilcelulosa	11000	No	Aire/argón	No	18
Método 3	Carboximetilcelulosa	11000	Si	Aire/argón	No	18
Método 4	No	No	No	Aire/argón	Cinta Doble faz	18

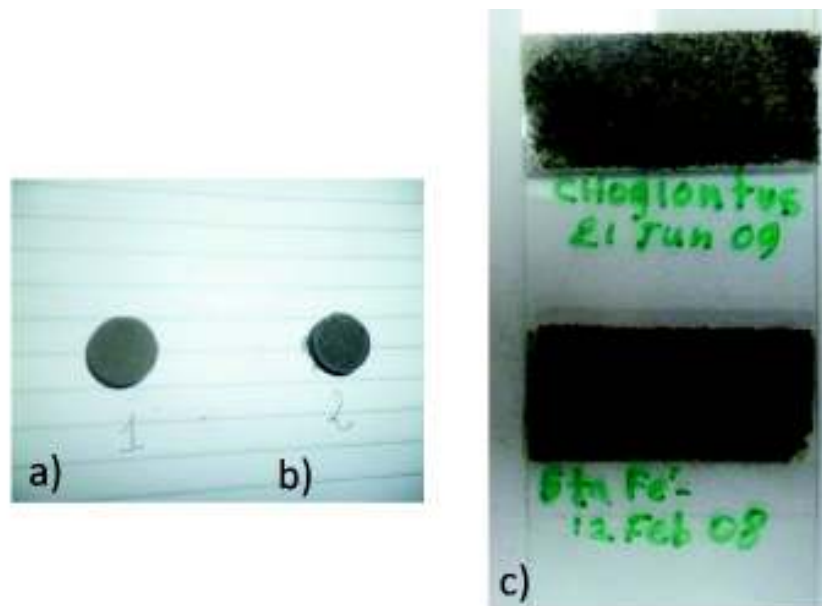


Figura 17.- Muestras de cenizas volcánicas a ser analizadas con LIBS

Derecha pastillas aglutinadas con a) carboximetilcelulosa y b) agua des-ionizada, Izquierda c) Doble faz.

3.2.3. Muestras para Análisis EDS

Se seleccionaron 15 de las 18 muestras de cenizas volcánicas para el análisis EDS, con un peso aproximado de 5 g por muestra para su procesamiento, como se detalla en la Tabla 5. Para la preparación de las pastillas para este análisis las muestras pasaron por las fases de pulverizado y prensado.

Tabla 5.- Muestras de las cenizas volcánicas y su peso utilizadas para el análisis EDS.

Muestra		
M1	Bilbao	11-feb-2008
M2	Bilbao	26-may-2010
M3	Cahuaji	13-feb-2010
M4	Cahuaji	9-jun-2010
M5	Choglontus	9-feb-2008
M6	Choglontus	21-jun-2009
M7	Choglontus	26-may-2010
M8	El Manzano	6-feb-2008 (normal)
M12	El Manzano	14 -ene-2010
M13	El Manzano	7-jun-2010
M14	Pillate	11-feb-2008
M15	Pillate	31-may-2010
M16	Sta. Fe de Galán	9-feb-2008
M17	Sta. Fe de Galán	12-feb-2008
M18	Yuibug	26-may-2010

Para la fase de pulverizado las cenizas se colocan en los cilindros RETSCH junto con una esfera de carburo de tungsteno para ser llevadas al molino micronizador, que hará el trabajo de pulverizar las cenizas mediante la constante vibración y choque de la esfera con la ceniza en el cilindro cerrado mientras este se somete a una frecuencia de vibración, en este caso 30 Hz, durante diez minutos, al término del ciclo se pudo obtener un polvo muy fino ideal para la compactación del mismo, como se puede ver en la Figura 18.



Figura 18.- Ceniza pulverizada en el micronizador para el análisis EDS.

Se observa la muestra final pulverizada que se obtuvo con 30 Hz y 10 minutos de vibración, el polvo es muy fino y adecuado para ser llevado a la fase de compactación.

El proceso de compactación se realizó como se describe a continuación:

- Para la compactación se utiliza un compresor de aire y una prensa neumática, el papel del compresor es proporcionar y almacenar el aire a presión que utilizará la prensa neumática, el compresor debe llegar a una presión de alrededor de 8 Kgf/cm² para abrir la válvula y dejar pasar el aire a la prensa neumática.
- Se coloca el polvo fino en el troquel y se usa como aglutinante etanol al 99% en un dispensador en spray, se cierra el troquel y se lo lleva a la prensa neumática.
- La válvula del compresor se abre para el paso del aire a la prensa, se controla que la presión llegue hasta aproximadamente 105 Psi o 7.2395 Bar, en la cual se deja compactar alrededor de 5 minutos, luego de lo cual se abre la válvula y se deja escapar el aire comprimido, hasta que llegue a 0 Psi, cuando el pistón desciende y se puede manipular el troquel, este es sustraído de la prensa y desarmado para obtener las pastillas finales, las cuales fueron ordenas de acuerdo a la Tabla 5, como se puede observar en la Figura 19.



Figura 19.- Pastillas de las cenizas volcánicas en el INPC.

Se observa en la parte izquierda las 15 muestras correctamente identificadas, y en la parte derecha se ve una pastilla que pertenece a la muestra “Yuibug del 26 de mayo del 2010”, en la cual se aprecia el grosor y la consistencia de esta.

3.2.4. Determinación del Mejor Método de Preparación de Muestras para LIBS.

La preparación de muestras con diferentes metodologías es importante para así determinar las mejores condiciones de análisis de las muestras en cada caso. Para esto se usaron 2 (Santa Fe de Galán 12 de febrero del 2008 y Choglontus 21 junio 2009) de las 18 muestras estudiadas para comparar las bondades relativas de los métodos antes indicados.

Para la colección de espectros con LIBS2000+ es necesario definir el tiempo de inicio de la recolección de luz emitida por el plasma, de tal manera que se maximice la intensidad relativa de los picos espectrales, y se minimice el ruido de emisión electrónica continua del plasma inicial (Background). Debido a que los elementos de investigación son volátiles de adherencia, se presume que pueden interactuar con elementos del aire, por lo que se procedió a la toma de datos en dos ambientes:

- Condiciones atmosféricas normales y con aire en la cámara de láser.
- Condiciones atmosféricas normales, pero saturando la cámara con argón.

Para evitar que haya ruido de fondo en la toma de datos se obtuvo la intensidad de fondo (Background) en aire y en argón. Para cada una de las muestras se recolectaron 3 espectros, tomados sobre diferentes puntos de la superficie de la pastilla y con el 40 % de la energía del láser lo cual equivale a 100 mJ de energía invertida, además se usó un Q-switch de - 2.5 μ s. Se tomó un promedio de 10 disparos por cada muestra (con un retraso entre cada disparo de 20ms), lo que nos da un aproximado de 30 datos por muestra.

3.2.4.1. Identificación de Líneas y Medición de Intensidades de Emisión para Análisis de muestras con LIBS

La identificación de las diferentes líneas de emisión en esta etapa se realizó mediante el software OOILIBS y su aplicación de identificación de elementos, "Element ID", dentro de esta aplicación se carga una librería de elementos a trabajar con una lista de 2378 líneas provenientes de tablas de identificación del NIST [46]. Se hizo una comparación de la cantidad de líneas en la librería con la cantidad de líneas encontradas por elemento en el espectro, con esto se verifica coincidencia de longitud de onda e intensidad de las líneas, para así determinar si esa línea pertenece a un elemento en particular o el programa se la ha adjudicado a otro elemento.

Se realizó una lista de 16 picos con elementos mayoritarios y elementos de traza en cenizas volcánicas [89], como se puede visualizar en la Tabla 6. Esto se realizó para poder determinar los máximos, la intensidad total dada por el área bajo el perfil de la línea, la media y la desviación estándar, las cuales podemos hacerlo con el software OOILIBS en una de sus aplicaciones llamada "peak analysis. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos para la muestra Bilbao 11-feb-2008, preparada con el *Método 1*. Se incluyen el valor promedio de 30 espectros y la desviación estándar correspondiente. Similares tablas se produjeron para cada una de las dos muestras estudiadas con los cuatro métodos de preparación de muestras mencionados anteriormente en atmosferas de aire y argón. Estas tablas deben compararse entre sí para cada muestra.

Tabla 6.- Elementos Identificados con Peak Analysis para "Bilbao 11 febrero 2008" con el método 1.

Elemento	Longitud de Onda (nm)	Media (nm)	Desviación Estándar (nm)
Al	309.271	933.333	450.925
Ba	455.403	76.600	202.415
Ca	422.673	267.500	998.349
Fe	440.502	29.800	268.887
Fe	438.354	432.333	758.705
K	766.490	104.100	229.776
K	769.896	694.667	149.172
K	769.847	746.333	20.991
Mg	518.460	101.867	360.701
Mg	279.590	995.286	121.002
Na	589.642	2129	341.407
Rb	421.553	504.667	157.081
Si	288.158	210.667	0.764
Th	396.739	949.367	167.925
Ti	498.173	204.667	128.582
Ti	499.107	175.667	118.462

Los datos obtenidos para cada muestra se compararon entre sí con un análisis de correlaciones que se describe a continuación.

3.2.4.2. Análisis de Correlación para Determinar el Mejor Método de Análisis

El coeficiente de correlación (r de Pearson) permite medir el grado de correlación entre dos conjuntos de datos [91] [92]. El valor del coeficiente de relación puede dar una impresión equívoca si no se usa cuidadosamente porque puede estar determinado por algunos datos atípicos, por eso es normal excluir en estos estudios los datos que tienen puntuaciones fuera de parámetros [93] [94].

La matriz de correlación R para múltiples muestras es una matriz cuadrada $n \times n$ constituida por los coeficientes de correlación de cada pareja de variables, de manera que tendrá como valores 1 en su diagonal principal, y en los elementos no diagonales (i, j) los correspondientes coeficientes de correlación. La Matriz de correlación es simétrica y conserva las propiedades de ser definida positiva y tener un determinante no negativo siempre menor o igual que 1, por lo que al tomar el valor de este determinante podemos encontrar que tan correlacionado en relación con una variable estaría un sistema al excluir la fila y columna correspondientes a esta variable [95].

En la matriz de correlaciones se organizan las preparaciones por muestra en filas y columnas. Los coeficientes de correlación se ubican en la intersección de la fila y columna correspondientes. Como criterio de mejor y más consistente preparación se consideró aquel método que se correlaciona mejor con todos los demás. Esto es, aquel método (ubicado en una fila dada) para el cual, la suma de las correlaciones con los otros métodos tiene el valor más alto (en este caso, cercano a 4); esto se muestra en la Tabla 7. Se ve que en la muestra Choglontus 21 de junio del 2009, el mejor resultado se obtiene usando el método 2 tanto en aire como en argón. En este sentido, se observa que el método de doble faz (Método 4), tiene valores no muy diferentes a métodos indicados, aun siendo el método más simple de todos al requerir una casi nula preparación de la muestra. Por esta razón, se tomará al método de Doble Faz como una opción adicional al método 2 para los siguientes análisis.

Tabla 7.- Comparación de las matrices de correlación de los diferentes métodos de análisis usados, en Aire y Argón.

choglontus 21 junio 2009 (AIRE)					
	metodo 4	metodo 1	metodo 2	metodo 3	sumatoria
metodo 4	1	0.86556449	0.99401519	0.9931562	3.85273587
metodo 1	0.86556449	1	0.90520247	0.87657269	3.64733965
metodo 2	0.99401519	0.90520247	1	0.99267886	3.89189651
metodo 3	0.9931562	0.87657269	0.99267886	1	3.86240774
sumatoria	3.85273587	3.64733965	3.89189651	3.86240774	
santa fe de galan 12 de febrero 2008 (AIRE)					
	metodo 4	metodo 1	metodo 2	metodo 3	sumatoria
metodo 4	1	0.96112602	0.97026568	0.96993935	3.90133105
metodo 1	0.96112602	1	0.99399504	0.99887062	3.95399168
metodo 2	0.97026568	0.99399504	1	0.99550849	3.95976921
metodo 3	0.96993935	0.99887062	0.99550849	1	3.96431846
sumatoria	3.90133105	3.95399168	3.95976921	3.96431846	
choglontus 21 junio 2009 (ARGON)					
	metodo 4	metodo 1	metodo 2	metodo 3	sumatoria
metodo 4	1	0.9335775	0.98058959	0.98975902	3.90392611
metodo 1	0.9335775	1	0.98367289	0.87657269	3.79382308
metodo 2	0.98058959	0.98367289	1	0.9865786	3.95084108
metodo 3	0.98975902	0.95097122	0.9865786	1	3.92730884
sumatoria	3.90392611	3.86822161	3.95084108	3.8529103	
santa fe de galan 12 de febrero 2008 (ARGON)					
	metodo 4	metodo 1	metodo 2	metodo 3	sumatoria
metodo 4	1	0.99561976	0.9945494	0.99205783	3.98222699
metodo 1	0.99561976	1	0.99920632	0.99841293	3.993239
metodo 2	0.9945494	0.99920632	1	0.9945494	3.98830511
metodo 3	0.99205783	0.99841293	0.9945494	1	3.98502016
sumatoria	3.98222699	3.993239	3.98830511	3.98502016	

3.3. Análisis Cualitativo y Cuantitativo de las Cenizas Volcánicas en LIBS

Así con el análisis preliminar se procedió a usar en el estudio los siguientes métodos de preparación de muestras:

- Carboximetilcelulosa (CMC) no sinterizada en Argón.
- Carboximetilcelulosa (CMC) no sinterizada en Aire.
- Doble Faz (DF) en Argón.
- Doble Faz (DF) en Aire.

3.3.1. Análisis de Espectros de Líneas de Emisión

Para los análisis posteriores se recolectaron 5 espectros por cada muestra, promediados de 10 disparos cada uno (con un retraso entre cada disparo de 20ms), tomados sobre 5 diferentes puntos de la superficie de la pastilla, como se observa en la Figura 20. Posteriormente, los 5 (Figura 21) espectros se volvieron a promediar en Origin Pro8, como resultado final se tienen así 36 espectros para el ambiente de Argón, y 36 espectros para el ambiente de aire, para un resultado de 72 espectros para el análisis.

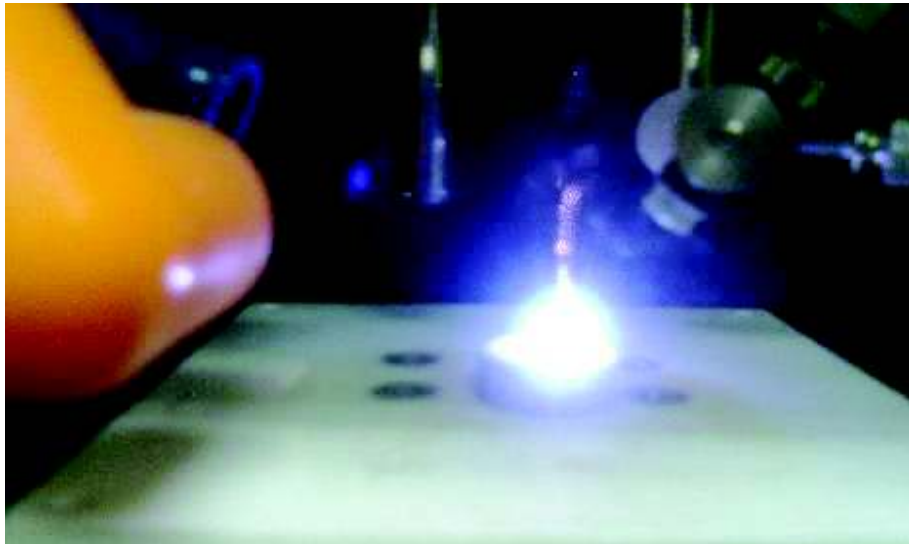


Figura 20.- Disparo del Laser sobre la superficie de una de las pastillas en ambiente de aire.
Se observa el plasma formado por la chispa del disparo láser sobre la superficie en una muestra.

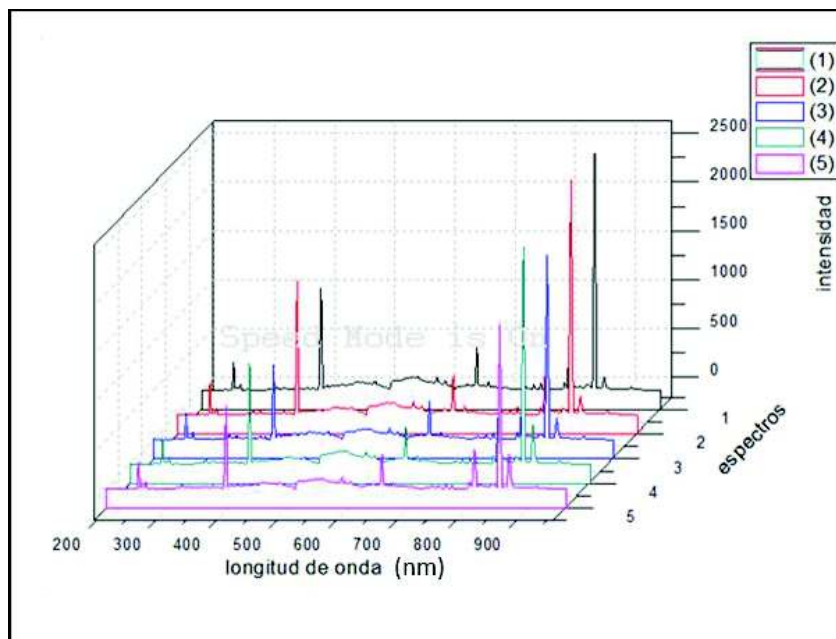


Figura 21.- Espectros tomados con LIBS2000+ de la muestra "Bilbao 11-02-2008".
Se observa el gráfico en cascada de los 5 espectros a ser promediados mediante el software OriginPro8. Se nota la consistencia de los espectros.

3.3.2. Análisis Cualitativo de las Cenizas Volcánicas en LIBS

Para la identificación de las líneas de emisión de los elementos presentes en las muestras, se usó como se dijo OOILIBS con su aplicación “Element ID”, junto con la página de NIST [46]. Se consideraron 25 elementos para este análisis entre mayoritarios y trazas en las muestras analizadas de las cenizas volcánicas [2] [89]. Para esto se creó una lista de los elementos y sus respectivas líneas espectrales como se observa en la Tabla 8.

Tabla 8.- Listado de elementos hallados en las cenizas volcánicas.

Elemento	longitud de onda (nm)	Elemento	longitud de onda (nm)	Elemento	longitud de onda (nm)
Al	308.358	Fe	438.327	S	922.648
Al	309.377	Gd	422.651	Si	251.611
B	239.620	Gd	336.223	Si	288.204
Ba	455.380	Gd	335.047	Si	634.710
Ba	309.377	K	766.439	Th	396.739
Br	844.667	K	769.896	Th	318.062
Ca	422.673	Li	670.793	Th	335.059
Ca	643.907	Li	610.365	Ti	335.059
Cl	386.083	Mg	518.460	Ti	336.263
Be	527.081	Mg	279.590	U	383.963
Ce	394.275	Mg	280.310	U	393.248
Dy	404.597	Nb	334.371	V	438.391
Dy	422.651	Nb	288.204	Y	407.691
Eu	443.556	Nb	309.418	Y	363.266
F	634.697	Rb	421.553	Y	383.289
Fe	404.581	Rb	794.760		

3.3.3. Cálculo de la Curva de Respuesta Instrumental

Los sistemas ópticos para análisis espectral no siempre reflejan de manera precisa la información espectral que recogen. Esto se debe a varios factores, entre los que destacan la sensibilidad espectral de los detectores, aspectos geométricos de colección de luz, la presencia de ventanas, filtros, etc. [26]. Para corregir esto es necesario determinar la curva de respuesta instrumental que describe los efectos del sistema óptico completo, sobre las medidas de intensidad de luz en función de la longitud de onda [96] [97]. La curva instrumental permite ajustar cada uno de los valores de intensidad medidos en un espectro con un factor que representa la respuesta relativa del instrumento en ese valor [97] [98].

Para determinar la curva de respuesta instrumental del instrumento LIBS 2000+ se debe comparar el espectro obtenido de una fuente luminosa conocida que abarca el rango

espectral de interés obtenido con un sistema cuya respuesta esté bien determinada. En este caso se usó una lámpara de Deuterio / Halógeno que emite luz en UV-VIS-NIR llamada MINI D2 marca Mikropack de Ocean Optics. El espectro de esta lámpara se midió con espectrómetro HR4000CG-UV-NIR de Ocean Optics, cuya calibración es conocida y se comparó con el espectro determinado por el LIBS 2000+. El espectro de la lámpara en este sistema se puede observar en la Figura 22. El espectro de la misma lámpara medido en el HR4000CG-UV-NIR, al que se considera correcto se puede observar en la Figura 23.

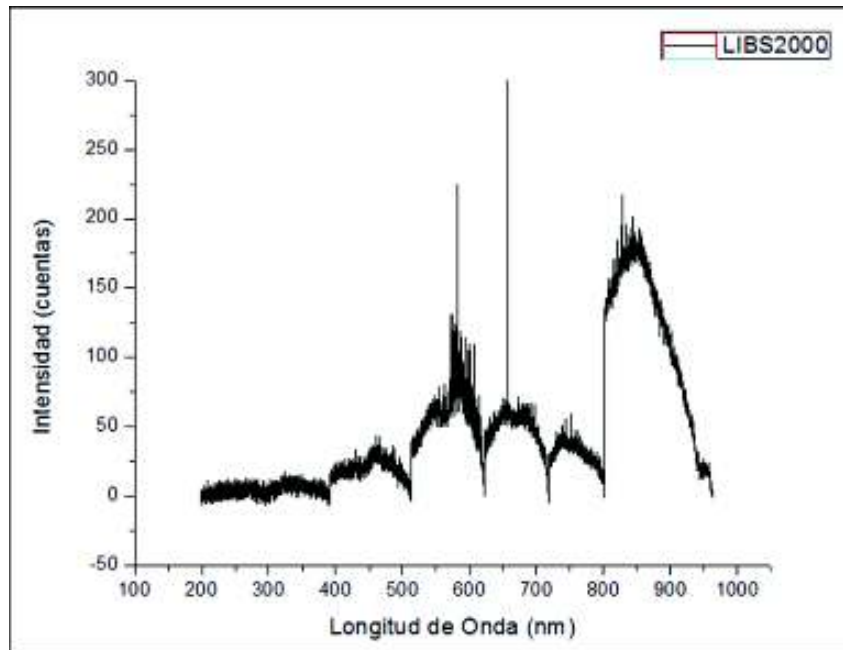


Figura 22.- Espectro de la Lámpara de Deuterio/Halógeno tomada con LIBS2000+

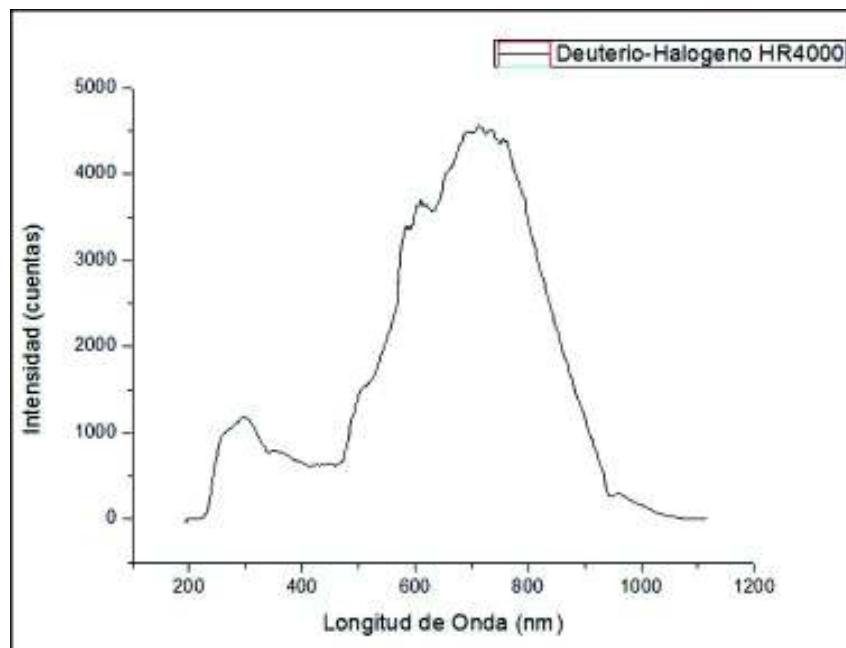


Figura 23.- Espectro de la Lámpara de Deuterio/Halógeno tomada con el espectrómetro HR4000

Para comparar de mejor manera los espectros y sacar los factores de corrección por longitud de onda (la curva de respuesta) fue necesario además realizar interpolaciones y normalizaciones en el rango de interés para hacer los dos sistemas de medición comparables punto a punto. La curva de respuesta espectral se obtiene de [97]:

$$R(\lambda) = \frac{I_2}{I_1} \quad (3.3)$$

Donde $R(\lambda)$ es el factor buscado cuyo gráfico se ve suavizado en la Figura 24. Aquí, I_1 es el espectro obtenido con el sistema LIBS2000+, e I_2 es el espectro correcto.

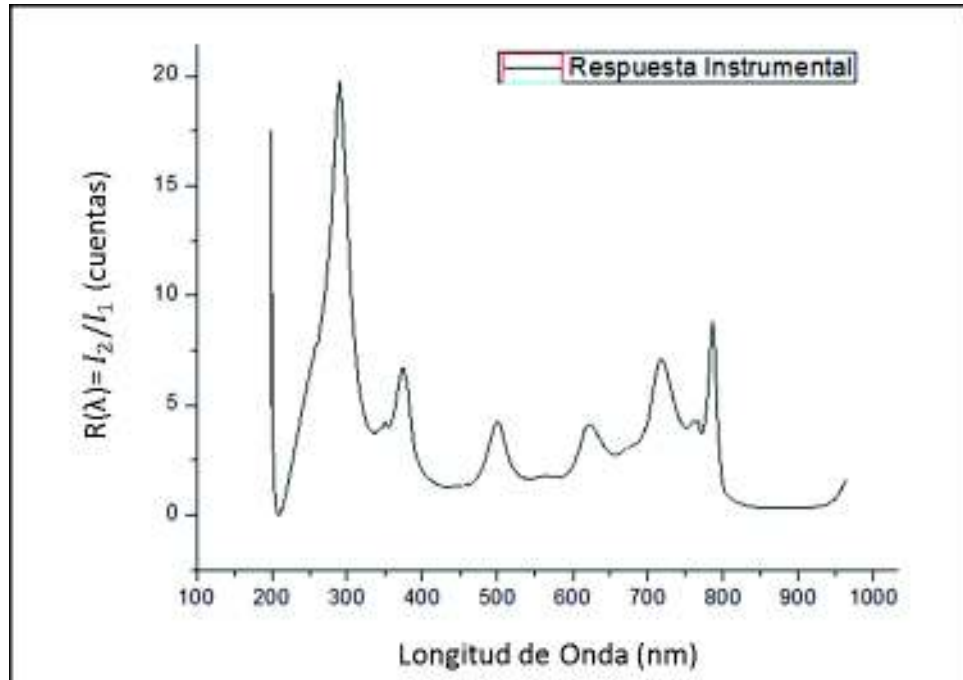


Figura 24.- Gráfico final suavizado de la curva de respuesta Instrumental del equipo LIBS2000+. Este gráfico indica la eficiencia del espectrómetro de LIBS2000+ en todo el espectro (200nm-970nm).

La aplicación de esta curva de corrección de la respuesta instrumental permite corregir errores provocados por el sistema óptico en los espectros tomados con LIBS2000+, y recuperar el espectro correcto. Como ejemplo se muestra en la figura 25 el espectro recuperado de la lámpara de deuterio/halógeno. Las imperfecciones en los bordes entre los segmentos espectrales corresponden a la frontera entre los sucesivos espectrómetros individuales que conforman el sistema total. Sin embargo se puede ver que la curva recuperada se correlaciona muy bien con el espectro correcto (real).

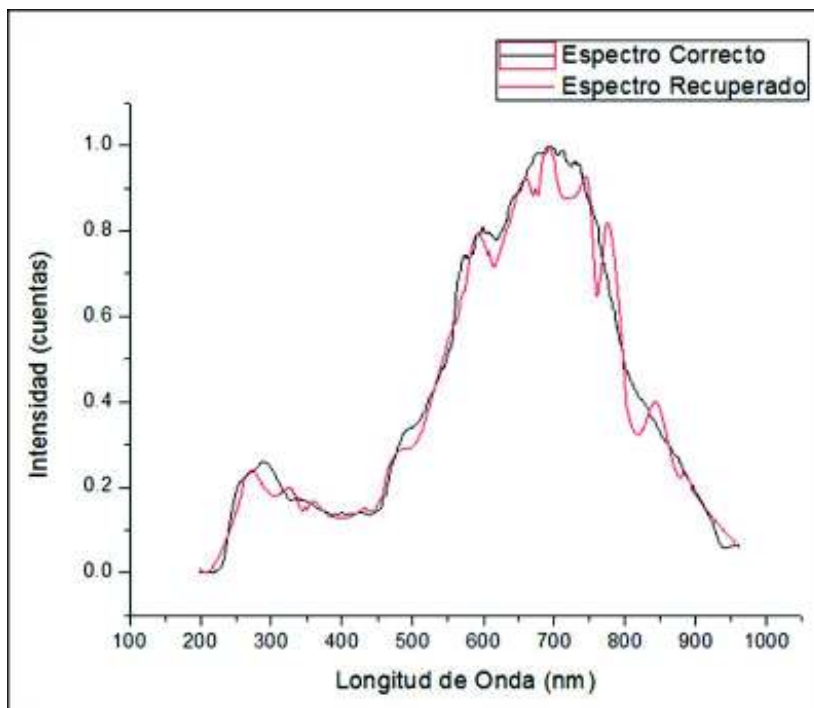


Figura 25.- Espectro tomado con LIBS2000+ corregido mediante el uso de la curva de respuesta espectral. Espectro correcto (línea color negro) y recuperado (Línea color rojo) de una lámpara de deuterio/halógeno mediante el uso de la curva de corrección de respuesta espectral del instrumento LIBS2000+.

3.3.4. Análisis Cuantitativo de las Cenizas Volcánicas con CF-LIBS

Bujalic et al. [20] propone un algoritmo para la metodología CF-LIBS. El Software LIBS++ está facultado para el proceso de espectros con cobertura en el rango espectral de UV-Visible-NIR, su base de datos incluye líneas atómicas neutras y en su primer estado de ionización desde los 200nm-900nm. El software no identifica líneas de emisión luego de los 900nm, esto marca una limitación con el análisis en especial para los elementos de traza. El análisis CF-LIBS es posible solo cuando la lista de longitudes de onda esperadas para las transiciones permitidas está disponible, junto con los correspondientes niveles de energía, degeneración y probabilidades de transición. En nuestro caso, no todas las líneas detectadas por LIBS2000+ [99] están registradas en la base de datos del programa LIBS++, por lo que no siempre es posible analizar correctamente a todos los elementos presentes en el espectro medido.

Algunas tareas necesarias para el uso de la herramienta indicada son necesarias previo a la obtención de las concentraciones elementales. A continuación, se describen en cierto detalle las más importantes.

3.3.4.1. Identificación y Marcado de Picos del Espectro LIBS

Para la identificación de los picos representativos de los espectros se usaron los datos obtenidos en el software OOILIBS de Ocean Optics Inc. Este provee además una identificación tentativa del elemento al que pertenece el pico. La identificación de los

mismos picos en LIBS++ es una tarea manual. Si bien el software LIBS++ da una identificación aproximada de los elementos, este resultado que debe ser confirmada por el usuario (Figura 26). Esta información se añade automáticamente a una plantilla o "Template", en la cual se llena la información de acuerdo con el avance del análisis del espectro [99]. Como se mencionó anteriormente no todos los elementos son identificados de manera apropiada, los picos que no se encuentran en la base de datos no pueden ser incorporados al análisis.

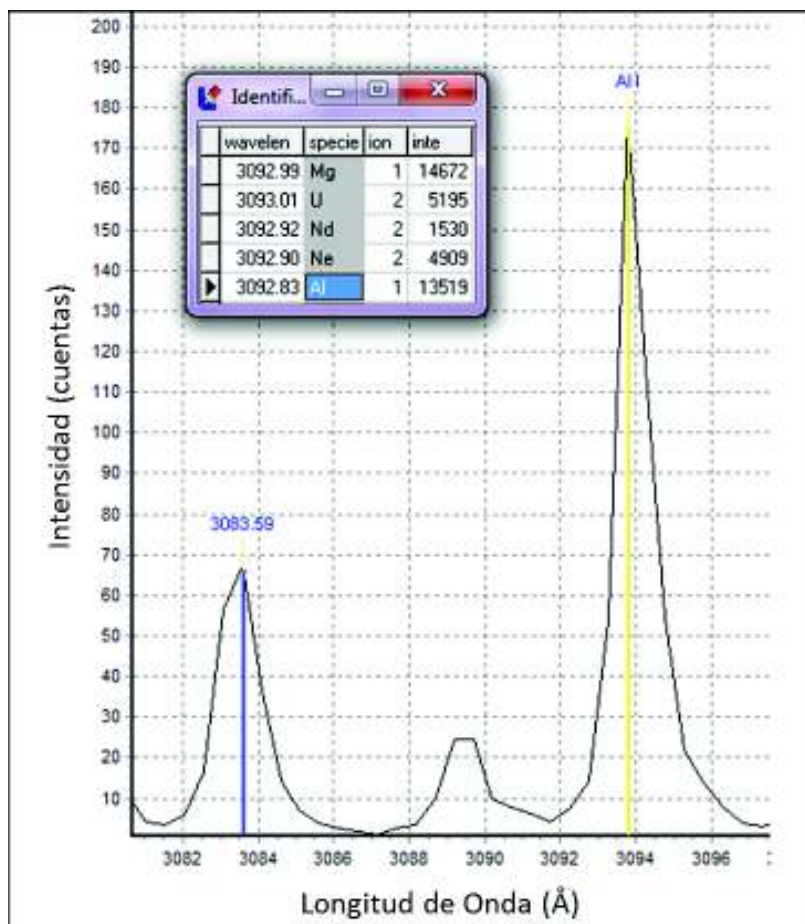


Figura 26.- Picos marcados e identificados con el software LIBS++.

Espectro "Bilbao 11-02-2008" en el programa LIBS++, donde se puede observar dos picos de aluminio, de los cuales, el pico en azul (308.348nm) representa un pico marcado y el pico amarillo (309.379nm) un pico ya marcado e identificado.

El análisis cualitativo y cuantitativo del espectro requiere de la determinación de la intensidad de las líneas emitidas por los diferentes elementos. En LIBS++ se hace la evaluación de la integral de las líneas de emisión, a partir del mejor ajuste del perfil de emisión experimental, mediante una función analítica llamada *ajuste de picos*. La función analítica utilizada para el ajuste de las líneas de emisión en LIBS++ es la función de Voigt. Para el ajuste se entrega una estimación de la longitud de onda central, y un Background o continuo de fondo, que se determina mediante el uso de una función lineal entre los extremos del pico [99]. El ajuste de los picos se lo realiza individualmente (Figura 27).

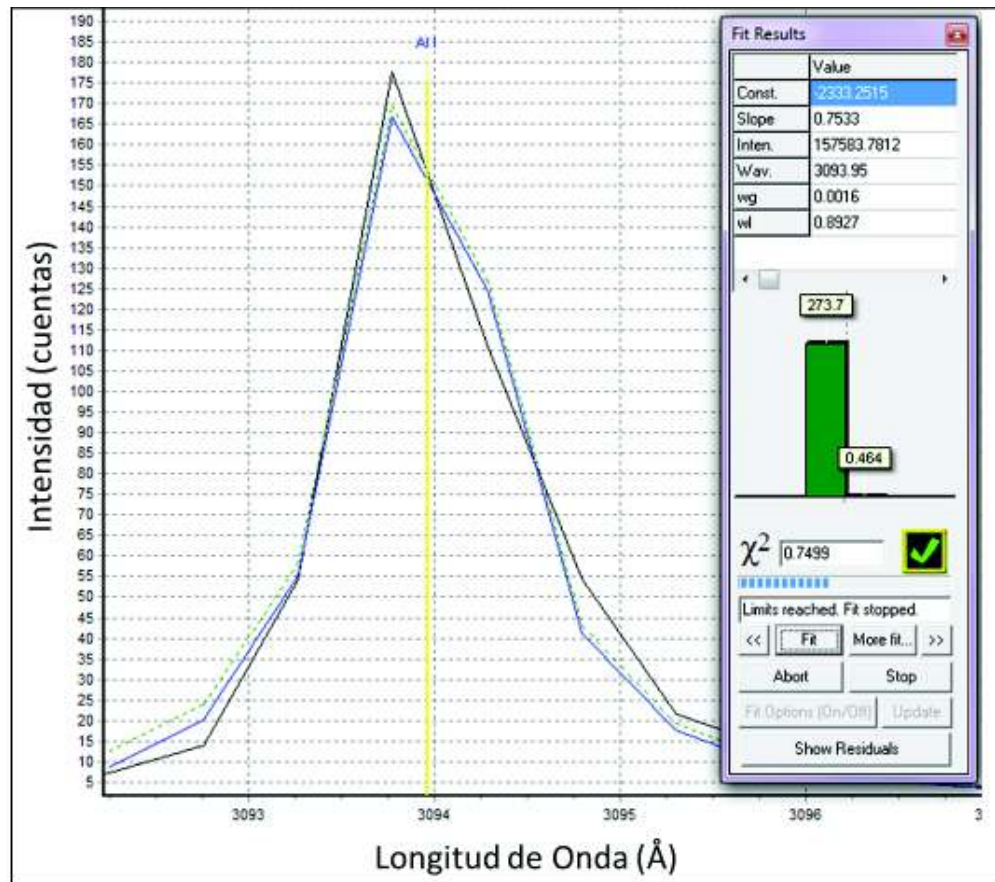


Figura 27.- Ajuste exitoso de un pico de Aluminio.

El ajuste corresponde a una línea del aluminio (309.379nm), representado por la línea azul que rodea el pico. El ajuste nos dará información espectroscópica, así como su perfil de Voigt correspondiente.

3.3.4.2. Cálculo de la Densidad Electrónica (Ne)

La densidad electrónica puede ser calculada en un espectro LIBS por medio de la línea H_{α} de la serie de Balmer del hidrógeno (656.3 nm), si el rango espectral y el ambiente de las medidas lo permite [75]. El ancho de la línea H_{α} está entre los 0.5 nm y 3 nm, en comparación con 0.1 nm de las otras líneas, esto permite reducir incertidumbres en los resultados del ajuste, y de la convolución causada por el ensanchamiento instrumental. El ensanchamiento Doppler de H_{α} para las temperaturas del plasma LIBS está en el orden de $w_{Doppler}=0.05$ nm [74] [75]. El ensanchamiento instrumental teórico estimado con la Ecuación 2.2 para el equipo LIBS2000+ es $w_{instr}=0.1$ nm. Estas dos componentes gaussianas se operan para obtener la contribución gaussiana total (W_g) al ensanchamiento [22] [34] [39] [41]:

$$W_g = (w_{instr}^2 + w_{Doppler}^2)^{1/2} = 0,131 \text{ nm} \quad (3.1)$$

Para el cálculo de la densidad electrónica, se ajusta la línea H_{α} de una manera especial, de tal manera que en las opciones de ajuste se deja fijo el valor de W_g obtenido con la ecuación anterior, para el cálculo del ancho lorentziano W_l . Hay que tener en cuenta que el valor

obtenido para W_g va a ser constante en este trabajo durante el proceso de análisis para todos los espectros, pero el valor del ancho lorentziano (W_l) no va a permanecer constante ya que este cambia con cada espectro al momento de ajustar la línea H_α . Entonces la densidad electrónica se podrá calcular con la ecuación (2.21), que se muestra nuevamente para su mejor visualización:

$$Ne = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \quad (2.21)$$

donde: $\Delta\lambda_{1/2} \approx \frac{W_l}{2}$ y $\alpha_{1/2} = 0,01748$ el cual es obtenido de las tablas de Griem [39]. El valor de $\alpha_{1/2}$ no cambia de manera significativa con la temperatura, por lo que se toma el mismo valor de $\alpha_{1/2}$ para todo el cálculo.

3.3.4.3. Cálculo de la Temperatura del Plasma

La temperatura se calculará de manera automática con el software LIBS++, a partir de la densidad electrónica (Ne) obtenida según se indicó arriba. Para este procedimiento se usa el gráfico de Saha-Boltzmann en el software LIBS++, en donde se coloca el valor de Ne obtenido. El procedimiento realiza el cálculo del promedio de la temperatura de todos los elementos identificados y ajustados, cuyo valor es el inverso de la pendiente de la gráfica de Saha-Boltzmann.

3.3.4.4. Análisis Cuantitativo con CF-LIBS

El análisis cuantitativo de las cenizas en este trabajo se realizó con los datos de la densidad electrónica Ne y la temperatura T calculadas como se indicó en las secciones anteriores. El programa LIBS ++ calcula de manera automática la concentración porcentual elemental de la muestra analizada, basándose en los datos espectroscópicos almacenados a lo largo del proceso.

4. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como se indicó en la parte metodológica, en este trabajo se analizó 4 métodos de preparación de muestras, de donde se determinó que las pastillas aglutinadas con carboximetilcelulosa sin sinterizar (método 2) en atmósfera de argón, son la mejor forma de preparar las muestras, si se requiere medir espectros para un análisis cualitativo.

El método 4 de cinta doble faz con atmósfera de aire, presenta valores marginales (<2%), en cuanto a dispersión de Datos, es decir, tiene valores no muy disimilares al método 2 de preparación de muestras. El método 4 de preparación de muestras, es la forma más simple de preparar las muestras (al requerir casi nula preparación) de todas las formas que se estudiaron en este trabajo, por lo que esta forma de preparación de muestras es tomada en cuenta adicionalmente al método 2 para los análisis cualitativos y cuantitativos de los espectros adquiridos con LIBS.

El método 4 es la mejor forma de preparación de muestras si se requiere una toma de espectros para un análisis cuantitativo, como se verá en los resultados del análisis cuantitativo de CF-LIBS posteriores.

4.1. Análisis Cualitativos y Cuantitativos con LIBS

El análisis cualitativo de los espectros de las cenizas volcánicas con el software OOILIBS, realizado tanto en aire como en argón, dio como resultado 25 elementos con sus varias líneas de emisión, se identificó elementos trazas e incluso una línea de azufre en (922.64 nm), como se pudo observar en la tabla 8, así como un espectro con todas sus líneas identificadas en el anexo F. Con el uso del software LIBS++ para análisis cualitativo, solo se pudo identificar 13 elementos con sus líneas de emisión correspondientes, como se puede observar más adelante en las tablas 9 y 10, por lo tanto, el software OOILIBS es más idóneo para un análisis cualitativo de muestras. Esto se debe principalmente a que no todas las líneas detectadas por LIBS2000+ se encuentran registradas en la base de datos del software LIBS++, como se explica de manera gráfica en la Figura 28.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII		
¹ H															² He		
³ Li	⁴ Be									⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne		
¹¹ Na	¹² Mg									¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar		
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La *	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac +	¹⁰⁴ Rf														
* Lanthanides			⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu	
+ Actinides			⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lw	

Elementos	Información disponible				Análisis cuantitativo CF-LIBS permitido
	Neutral		Primer estado ionizado		
	Longitudes de onda de transición	Parámetros Espectrales	Longitudes de onda de transición	Parámetros Espectrales	
	SI	SI	SI	SI	SI
	-	SI	SI	-	SI
	-	SI	-	-	SI
	-	-	SI	-	-
	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-

Figura 28.- Información disponible en la base de datos de LIBS++. Tomado de [99].

Información disponible en la base de datos del software LIBS++ para los diferentes elementos de la tabla periódica, es apreciable que no es la misma para todos los elementos.

Así mismo, en la figura 29 se puede observar que los espectros tomados en una atmósfera de argón presentan líneas de emisión de mayor intensidad, en comparación con los espectros tomados en aire, por este motivo los espectros tomados en una atmósfera de argón se recomiendan para análisis cualitativo. En contraste, cuando se realiza un análisis cuantitativo con el software LIBS++, los espectros tomados en una atmósfera normal de aire presentan mayor número de líneas de emisión (125) en comparación a los espectros tomados en una atmósfera de argón (117).

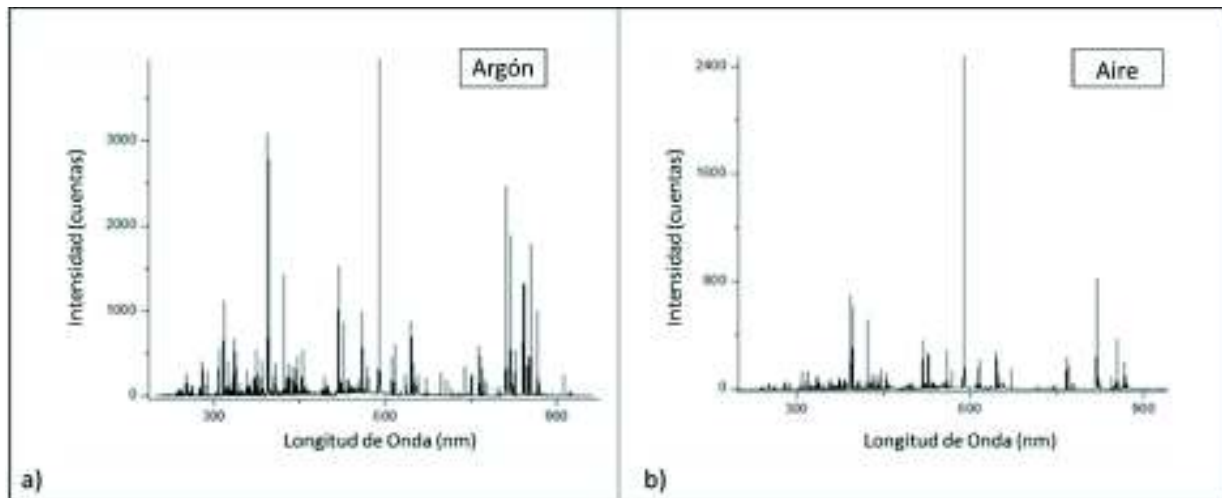
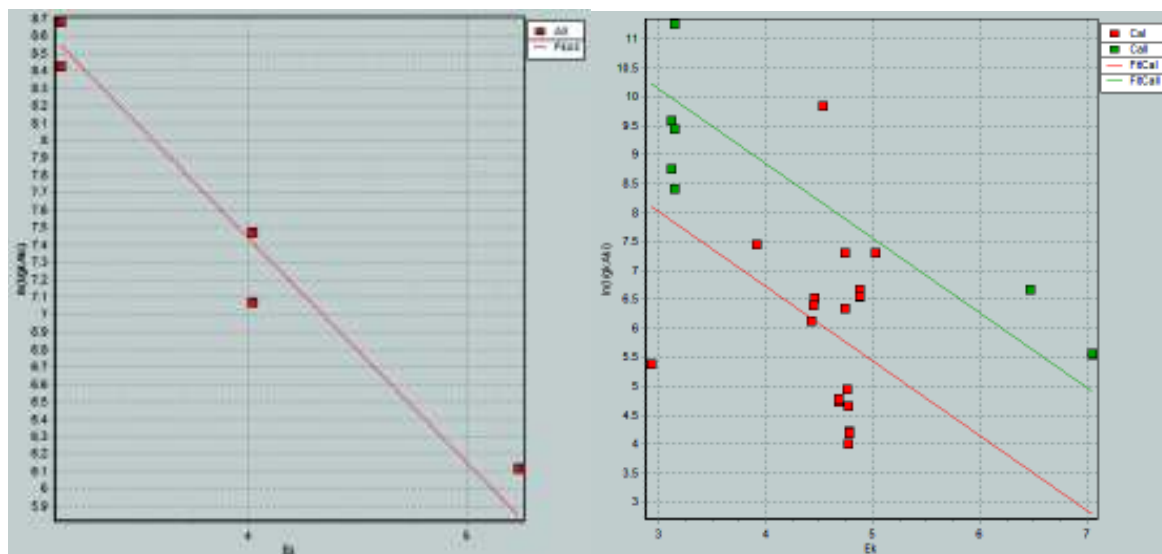


Figura 29.- Espectro LIBS de la muestra “Manzano 7 enero 2008” sometido al método 2.

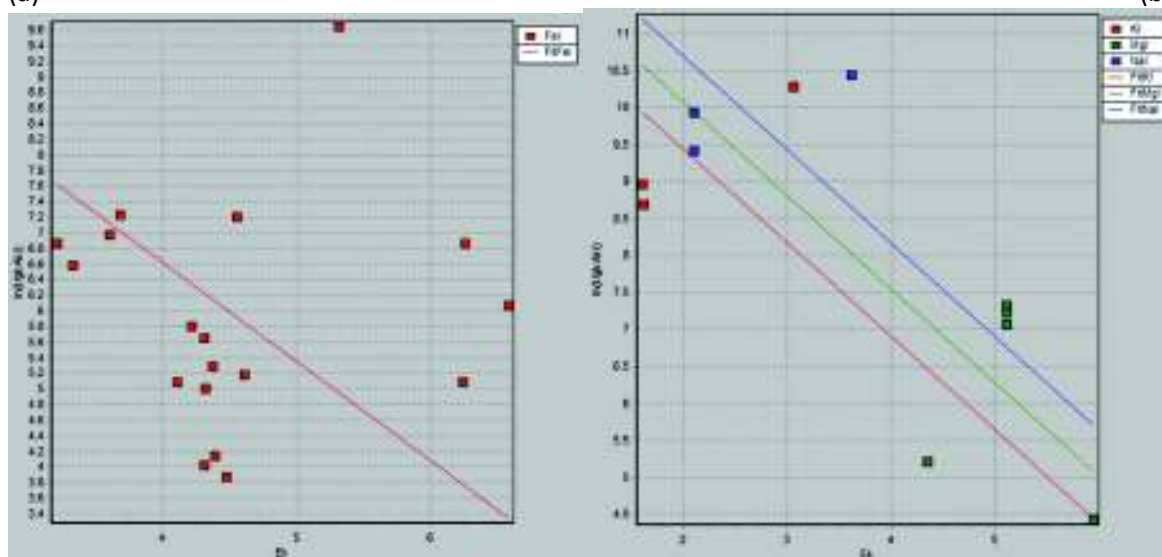
En la figura a) se aprecia un espectro LIBS en atmósfera de argón, se evidencia una muy buena intensidad de las líneas de emisión en el espectro, en comparación con la figura b) la cual es espectro LIBS tomado con una atmósfera de aire, donde se evidencia una intensidad baja de las líneas de emisión del espectro.

Al realizar el análisis cuantitativo mediante CF-LIBS usando la metodología indicada en el capítulo anterior en el plano de Boltzman se representa cada línea de emisión como un punto en el gráfico bi-dimensional, una regresión lineal permite obtener la temperatura T (en eV) del plasma mediante las ecuaciones 2.10 y 2.14, ya que la pendiente de las mismas es el inverso de la temperatura, como muestran las figuras 30 y 31. Se obtiene la densidad electrónica N_e (en cm^{-3}) mediante la ecuación 2.20, para cada una de las diferentes muestras y con estos valores mediante el algoritmo de cálculo de CF-LIBS se obtiene la concentración porcentual elemental de la muestra analizada, basándose en los datos espectroscópicos almacenados a lo largo del proceso, como se muestra en la Figura 32.



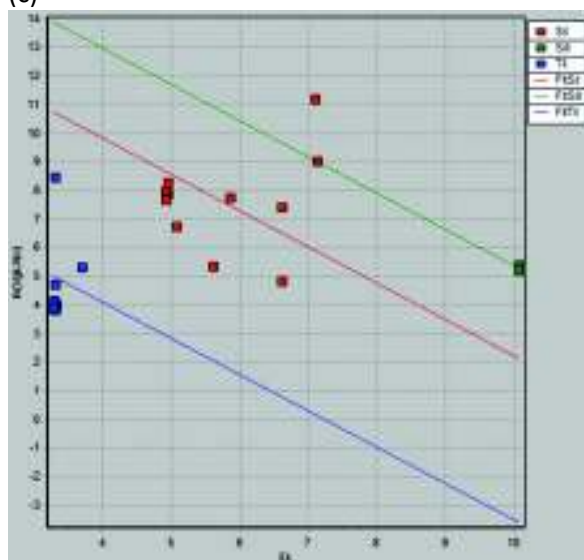
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 30.- Gráficos de Boltzmann. Se observa los puntos que representan las líneas de emisión y las tendencias lineales de cada uno de los elementos identificados y ajustados de la muestra “Manzano 7 de junio 2010” con el método 4 en aire, cuyo inverso de la pendiente representa la temperatura. En la figura a) se observa Al en su estado base y su regresión lineal, en b) se observa Ca en estado base, su primer estado ionizado y su regresión lineal, en c) se observa Fe en su estado base y su regresión lineal, en d) se observan los elementos de K, Mg y Na en su estado base y su regresión lineal y en e) se observa Si en su estado base y su primer estado ionizado y Ti en su estado base y su regresión lineal.

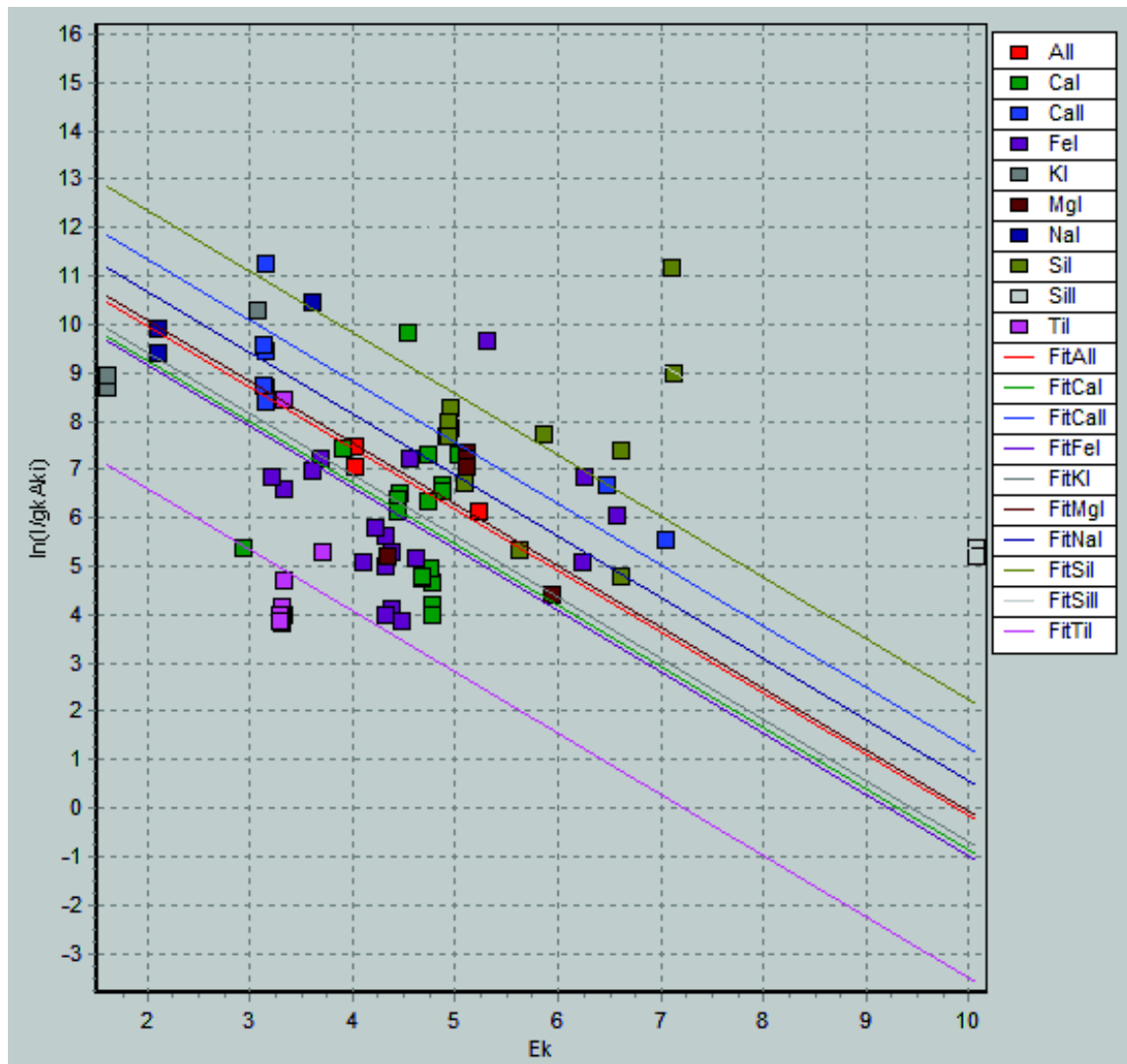


Figura 31.- Gráfico de Boltzmann para el análisis CF-LIBS

Gráfico de Boltzmann de todos los elementos identificados y ajustados de la muestra "manzano 7 de junio 2010" con el método 4 en aire, se observa las tendencias lineales de los elementos. De aquí se obtienen los valores espectroscópicos como los son la temperatura, el número de líneas su composición porcentual elemental y su densidad electrónica, para el cálculo de la composición elemental.

Con este análisis también se obtiene un diagrama de pastel que representa la composición elemental del plasma analizado, como se muestra en la Figura 32.

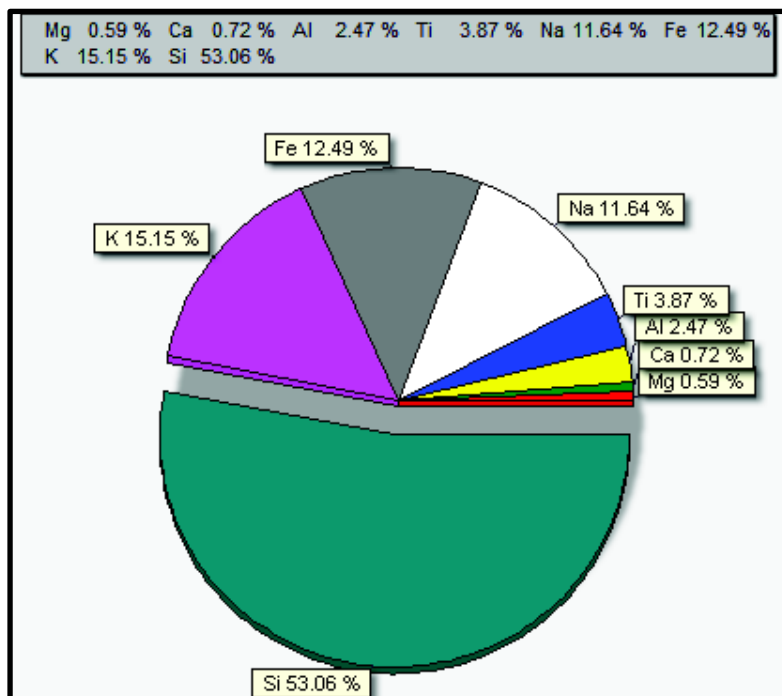


Figura 32.- Diagrama de Composición Elemental calculada con CF-LIBS para la muestra de ceniza Manzano 14 enero 2010, en atmosfera de aire y trabajada con cinta de doble faz.

Se observa la composición en porcentaje de masa de los elementos presentes en la muestra "Manzano 14 enero 2010 DF-aire ", mediante el uso de el algoritmo de cálculo de CF-LIBS con el software LIBS++.

Se analizaron 72 espectros con CF-LIBS, de estos espectros 36 corresponden a una atmosfera de Argón y 36 a una atmosfera de Aire, para cada atmosfera se preparó una plantilla (template) diferente, ya que la detección de ciertos elementos en cuanto a su intensidad podría variar si se varía la atmosfera utilizada. Se estudio la presencia de 13 elementos para cada muestra en ambas atmósferas, el análisis se hizo a partir de 117 líneas espectrales en la atmósfera de Argón y 125 líneas para los elementos analizados en la atmósfera de aire. El número de líneas, así como los elementos analizados junto con su grado de ionización respectivo se detalla en las Tablas 9 y 10 que se describen a continuación:

Tabla 9.- Número de líneas de los elementos, así como su grado de ionización del análisis realizado en Argón.

Análisis del Número de líneas en espectros de Argón		
Elemento	Grado de ionización	Número de Líneas
Al	neutro (I)	5
Ba	neutro (I)	1
Ba	una vez ionizado (II)	3
Ca	neutro (I)	16
Ca	una vez ionizado (II)	7
Fe	neutro (I)	14
Fe	una vez ionizado (II)	17

K	neutro (I)	4
Mg	neutro (I)	6
Mg	una vez ionizado (II)	3
Na	neutro (I)	3
Ni	neutro (I)	2
Si	neutro (I)	10
Si	una vez ionizado (II)	2
Sr	neutro (I)	2
Ti	neutro (I)	3
Ti	una vez ionizado (II)	13
V	neutro (I)	4
Zr	neutro (I)	2

Tabla 10.- Número de líneas de los elementos, así como su grado de ionización del análisis realizado en Aire.

Análisis del Número de líneas en espectros de Aire		
Elemento	Grado de ionización	Número de Líneas
Al	neutro (I)	5
Ba	neutro (I)	2
Ba	una vez ionizado (II)	3
Ca	neutro (I)	21
Ca	una vez ionizado (II)	8
Fe	neutro (I)	18
Fe	una vez ionizado (II)	17
K	neutro (I)	3
Mg	neutro (I)	6
Mg	una vez ionizado (II)	3
Na	neutro (I)	3
Ni	neutro (I)	3
Si	neutro (I)	12
Si	una vez ionizado (II)	2
Sr	neutro (I)	1
Sr	una vez ionizado (II)	2
Ti	neutro (I)	9
Ti	una vez ionizado (II)	9
V	neutro (I)	2
Zr	neutro (I)	1

Con las consideraciones mencionadas se realizó un estudio cuantitativo de las muestras, los resultados se muestran en las tablas 23, 24, 25, 26 de los Anexos A, B, C, y D respectivamente. Cada tabla contiene el análisis de las 18 muestras, en donde se ubica el

nombre de la población y el día que fue recogido, y 13 elementos identificados para su análisis. Se incluyen 3 celdas más en donde se detallan los valores de la densidad electrónica, la temperatura del plasma y el ancho lorentziano para cada espectro (N_e , T , W_i). A partir de estas cuatro tablas se sacó el promedio de abundancia elemental. Esto se presenta en la Tabla 11 y 12.

Tabla 11.- Composición elemental en porcentaje de masa, de las cenizas volcánicas del Tungurahua con LIBS++, con preparación de muestra con el método 2 y método 4 en Argón.

% de masa de Elementos presentes en las cenizas volcánicas				
% de masa	prom. Método 2 en Argon	desviación estandar	prom. Método 4 en Argon	desviación estandar
Al	4.1639	0.7790	3.8797	0.9035
Ba	0.0313	0.0152	0.0329	0.0088
Ca	0.5427	0.0671	0.5650	0.0795
Fe	3.6842	0.7262	4.3901	0.8690
K	11.8483	1.9840	10.2522	2.2154
Mg	0.1942	0.0300	0.1835	0.0615
Na	10.2223	1.7359	7.2483	1.7907
Ni	1.3861	0.3536	1.4916	0.6056
Si	58.5125	3.7878	60.3804	3.2727
Sr	0.0040	0.0009	0.0069	0.0113
Ti	0.5635	0.2078	0.8369	0.2338
V	2.1907	0.6169	1.5952	0.4716
Zr	6.5858	1.6235	9.1338	4.2121

Tabla 12.- Composición elemental en porcentaje de masa, de las cenizas volcánicas del Tungurahua con LIBS++, con preparación de muestra con el método 2 y método 4 en Aire.

% de masa de Elementos presentes en las cenizas volcánicas				
% de masa	prom. Método 2 en Aire	desviación estandar	prom. Método 4 en Aire	desviación estandar
Al	2.2565	0.1662	2.2814	0.2332
Ba	0.1811	0.0633	0.2321	0.1435
Ca	0.5717	0.0802	0.5970	0.1061
Fe	4.0153	0.6720	4.0009	0.9171
K	11.6195	1.2881	11.8868	0.9282
Mg	0.2085	0.1374	0.1480	0.0446
Na	10.7661	0.7990	9.7043	1.0254
Ni	3.0293	0.3552	3.2006	0.4376
Si	61.0161	2.2578	60.8218	2.1878
Sr	0.0130	0.0051	0.0144	0.0025
Ti	0.5763	0.1145	0.8023	0.3097
V	0.9382	0.8374	1.0658	1.1829
Zr	4.8503	0.7970	5.2146	0.8480

Los resultados obtenidos en porcentaje de masa elemental con el análisis CF-LIBS son alentadores, específicamente para el elemento silicio (Si). Se puede observar en la Figura 33, 34, y 35 histogramas de los valores en porcentaje de masa elemental de Si en las muestras analizadas obtenidas con CF-LIBS, ICP-AES y EDS. En la figura 36 observamos una comparativa de los valores en porcentaje de masa elemental del silicio, donde se puede observar que cuyos valores no se alejan de manera significativa de los valores del mismo elemento medido con otros métodos de análisis como EDS y ICP-AES [7]. Estos resultados estuvieron en consecuencia con que el silicio es el elemento más abundante en la composición de cenizas volcánicas de la cordillera de los Andes [2].

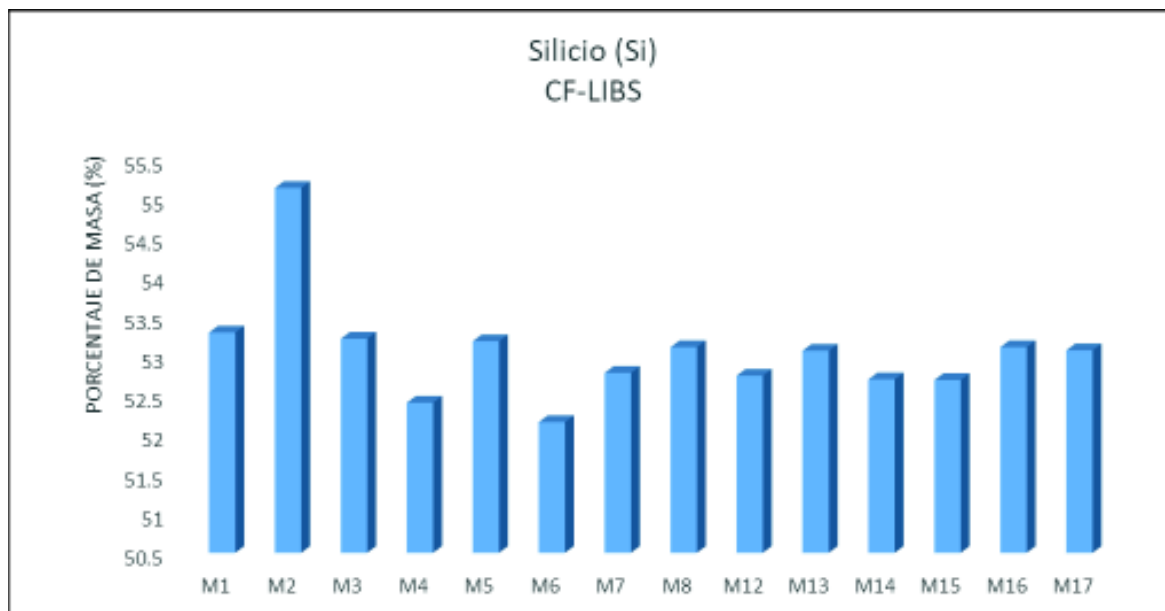


Figura 33.- Histograma comparativo del contenido en porcentaje de masa del Si en las muestras analizadas con CF-LIBS. El gráfico muestra una comparativa de los valores del porcentaje de concentración del silicio (Si), obtenido por la técnica CF-LIBS en el método 4 con atmósfera de aire, para 15 muestras analizadas, sus valores se encuentran en un promedio alrededor de 53 %.

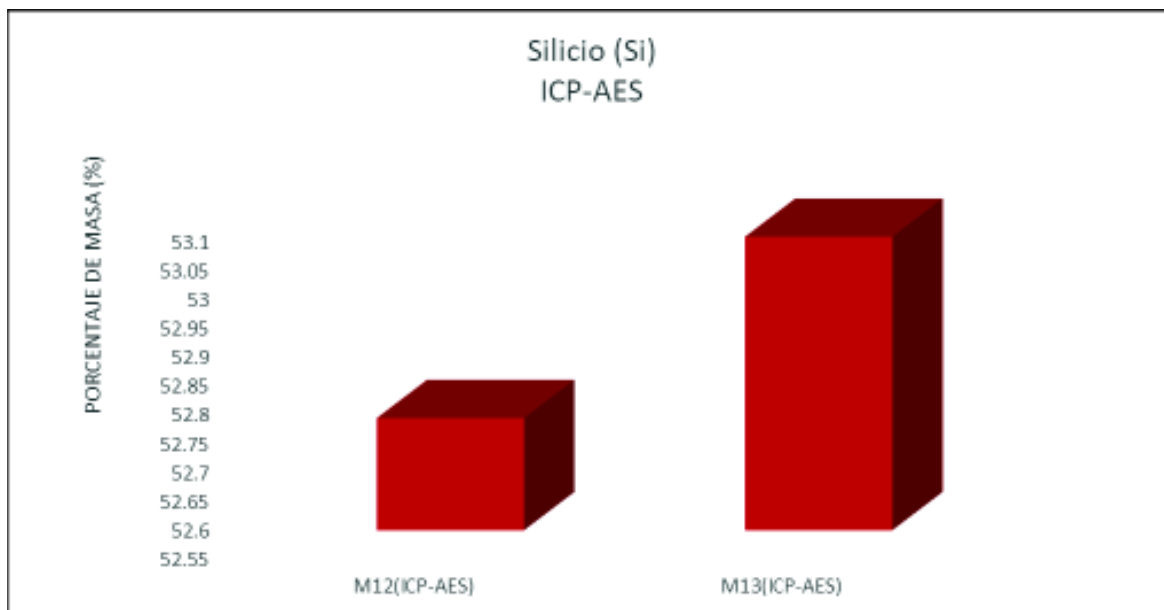


Figura 34.- Histograma comparativo del contenido en porcentaje de masa del Si en las muestras analizadas con ICP-AES. El gráfico muestra una comparativa de los valores del porcentaje de concentración del silicio (Si), obtenido por la técnica ICP-AES proporcionadas por el IG-EPN de dos muestras la M12 y M13, sus valores se encuentran en un promedio alrededor de 53 %.

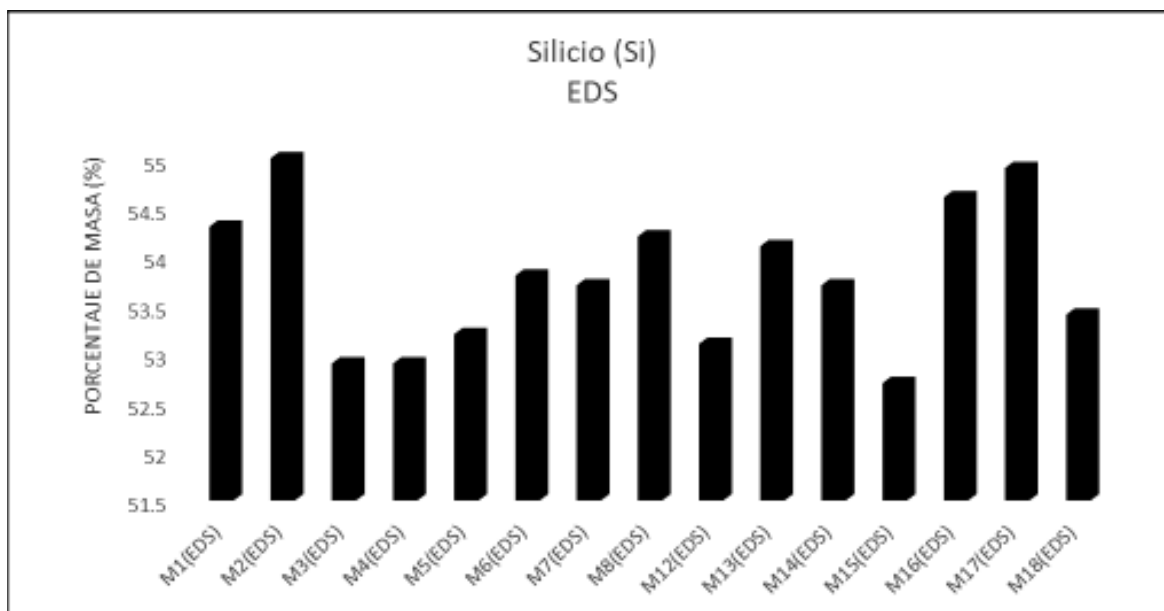


Figura 35.- Histograma comparativo del contenido en porcentaje de masa del Si en las muestras analizadas con EDS. El gráfico muestra una comparativa de los valores del porcentaje de concentración del silicio (Si), obtenido por la técnica EDS realizadas en el Instituto Nacional de Patrimonio Cultural de 15 muestras, sus valores se encuentran en un promedio alrededor de 54 %.

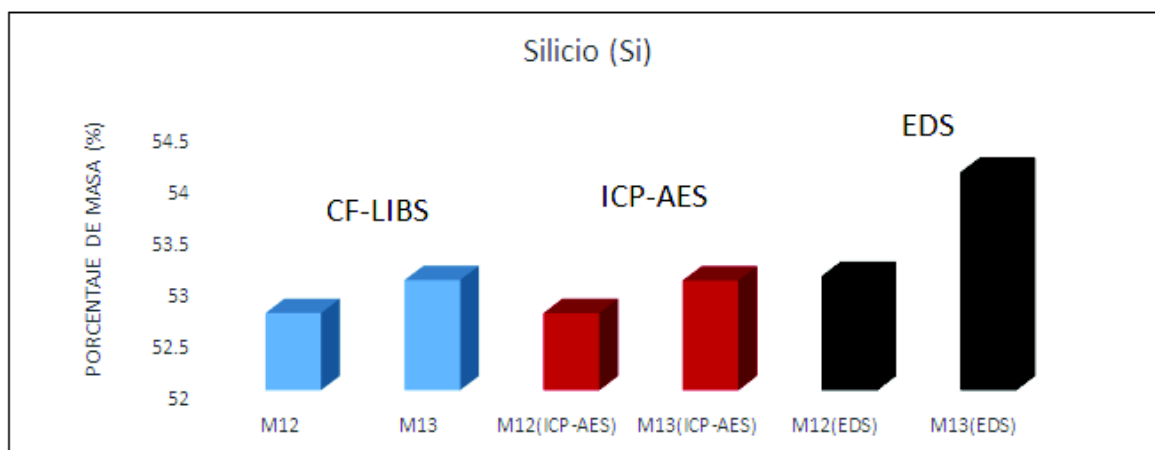


Figura 36.- Histograma comparativo del contenido en porcentaje de masa del Si en las muestras analizadas con CF-LIBS en comparación del promedio obtenido del IG-EPN y con la técnica EDS.

El gráfico muestra una comparativa de los valores del porcentaje de concentración del silicio (Si), de las muestras M12 y M13 con Cf-LIBS (azul), ICP-AES (rojo) y EDS (negro), donde vemos que sus valores promedio están alrededor del 53%, lo cual muestra que los valores obtenidos en esta investigación con Cf-LIBS para este elemento están cercanos con las otras dos técnicas de análisis.

Por otro lado, debido a los problemas inherentes a la técnica CF-LIBS, los resultados obtenidos no corresponden directamente a las concentraciones de referencia de los elementos en las muestras de cenizas volcánicas provistas por el IG-EPN, mediante la técnica ICP-AES. Problemas relacionados con: la falta de suficientes picos para describir adecuadamente todos los elementos, posibles identificaciones erradas de picos elementales, errores de la función de respuesta del instrumento, fluctuaciones del láser, inhomogeneidades de las muestras, entre otras son las razones para esto.

Estos errores en la determinación en la concentración de los elementos por CF-LIBS en general podrían ser sistemáticos. Esto implica que es posible en principio, encontrar factores de corrección adecuados para estos sistemas (cenizas volcánicas) y el instrumento LIBS usado. Estos factores de corrección se pueden obtener de calibraciones con resultados obtenidos con técnicas que dan la concentración correcta. En nuestro caso es importante demostrar que el error generado por la técnica CF-LIBS es sistemático, lo cual se puede evidenciar si se hallan que factores *únicos* determinados para cada elemento permiten encontrar unas concentraciones más semejantes a las obtenidas de EDS y ICP-AES en todas las muestras analizadas.

4.2. Análisis Comparativo de Concentraciones y Factores de Corrección

En esta parte de la investigación se compara los datos obtenidos con CF-LIBS con dos técnicas, las cuales se tratarán a continuación:

- Espectroscopía por dispersión de rayos X o EDS, por sus siglas en inglés, realizada en el Instituto Nacional de Patrimonio Cultural (INPC) con auspicio de la Dirección de Conservación y Salvaguarda, en el Laboratorio de Investigación.
- Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente o ICP-AES por sus siglas en inglés, realizada por el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional [7].

Una consideración importante tiene que ver con la sensibilidad de las técnicas. LIBS es mucho más sensible que EDS y ICP-AES, es decir permite encontrar más elementos por muestra (13 en LIBS contra 8 en EDS e ICP-AES). Consecuentemente, no será posible determinar factores de calibración para todos los elementos detectados por LIBS, debido a la falta de datos en las otras técnicas. Afortunadamente, todos los elementos mayoritarios aparecen en estas técnicas, por lo tanto, la mayor parte de la masa elemental podrá ser considerada aquí. Sin embargo; se debe tener presente que las técnicas EDS y ICP-AES también tiene errores intrínsecos que van a afectar esta calibración, y que los resultados entre ellas pueden diferir como se ve la figura 36. Por esto se aspira a conseguir calibraciones que ajusten los resultados obtenidos mediante CF-LIBS a valores suficientemente cercanos a las concentraciones reales.

4.2.1. Análisis Comparativo con la Técnica Espectroscopía Dispersiva de Energía de Rayos X (EDS)

En esta etapa de la investigación 15 muestras fueron analizadas, se tomaron tres espectros por cada muestra. Un espectro característico de estos análisis se puede observar en la Figura 37. De los espectros tomados se obtuvo la concentración en porcentaje de masa sobre el 100% de la muestra, para cada elemento. De los tres espectros tomados, se sacó un promedio de cada uno, para 8 elementos mayoritarios.

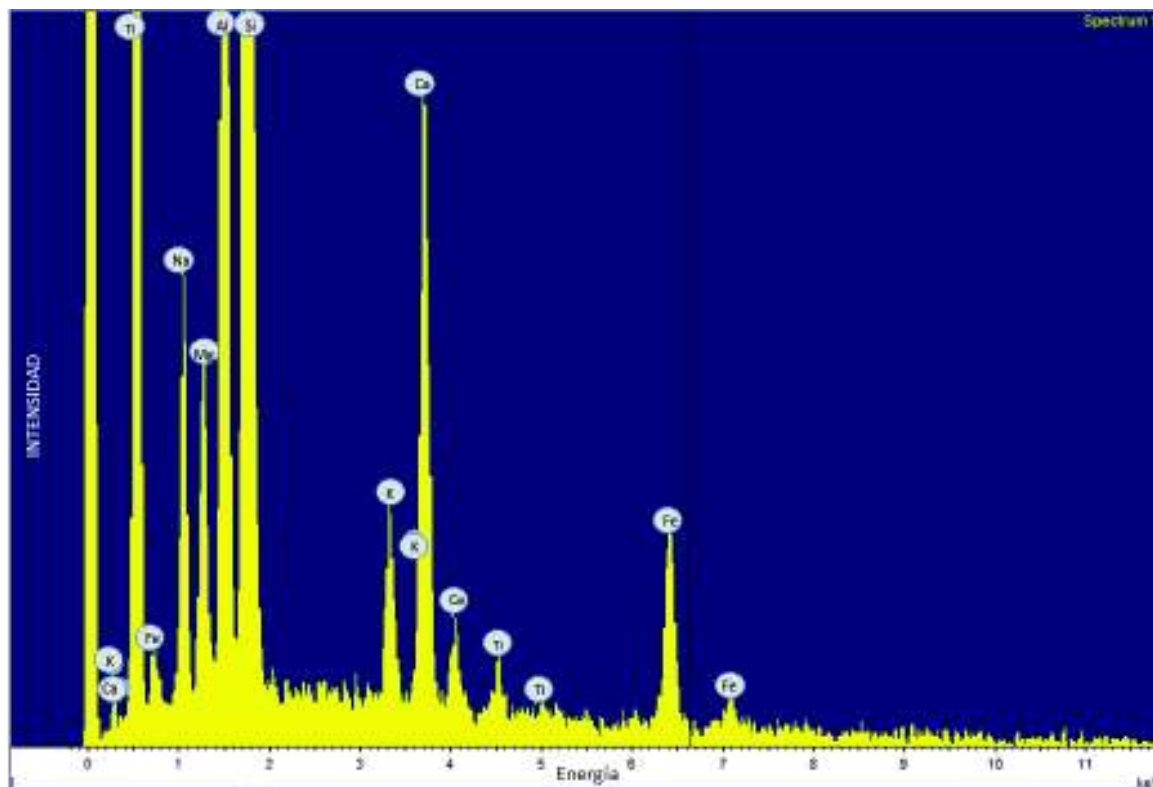


Figura 37.- Espectro analizado con EDS.

Se observa un espectro característico de la técnica EDS (Intensidad vs. Energía) de la muestra "Yuibug 26 mayo 2010 (M18)", los picos de elementos se identifican con la etiqueta del elemento al cual pertenecen.

En la Tabla 13 se muestra la concentración de cada elemento presente en porcentaje de masa en la muestra. El rango de error declarado por el fabricante para estas determinaciones es de 5% aproximadamente.

Tabla 13.- Concentración porcentual de elementos presentes en las cenizas volcánicas en porcentaje de masa por la técnica EDS.

	Muestras analizadas con EDS														
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18
Al	15.6	15.7	15.1	15.9	15.7	15.6	15.4	15.9	15.4	15.5	15.7	15.4	16	15.4	15.3
Ca	10.4	10	10.9	10.8	10.6	9.9	10.2	9.9	10.6	10.1	9.9	11.3	9.7	9.8	10.4
Fe	8.3	7.7	9.3	8.9	9.2	9	8.6	8.6	9.1	8.7	8.5	9	8.1	8	8.8
K	3.2	3.5	3.4	3.3	2.9	3.2	3.4	3.1	3.5	3.3	3.6	3.1	3.4	3.4	3.1
Mg	2.6	2.5	3.1	2.3	2.8	2.7	3	2.5	2.6	2.8	2.3	2.7	2.8	2.6	3.1
Na	4.7	4.6	4.2	4.5	4.6	4.7	4.5	4.7	4.8	4.6	4.8	4.8	4.5	4.9	4.7
Si	54.3	55	52.9	52.9	53.2	53.8	53.7	54.2	53.1	54.1	53.7	52.7	54.6	54.9	53.4
Ti	0.9	1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.3	1	1	1	1.4	1	0.9	0.9	1.1

Para hacer las calibraciones de los datos obtenidos con CF-LIBS con respecto a la técnica EDS, se calcula el respectivo factor de calibración, a partir de una comparación de los datos obtenidos una a una las muestras medidas con CF-LIBS y con EDS. A esta razón la llamaremos Factor F_{ij} , o F en general si no se especifica el elemento y la muestra, de manera que:

$$F_{ij} = \frac{E_{ij(EDS)}}{E_{ij(CF-LIBS)}} \quad (4.1)$$

donde $E_{ij(EDS)}$ es el valor en porcentaje de masa del elemento i perteneciente a una muestra j evaluada con la técnica EDS y $E_{ij(CF-LIBS)}$ es el valor en porcentaje de masa del elemento i perteneciente a una muestra j , evaluada con la técnica CF – LIBS.

Para balancear adecuadamente las masas se realiza una normalización de los 8 elementos mayoritarios, para esto se determina un 100% referencial a esto se suman los porcentajes de los 5 elementos (J_i) de CF-LIBS que no aparecen en EDS, y se resta esto del total en LIBS. El resultado es el nuevo 100% referencial para las comparaciones:

$$100\% - \%J_i = N \quad (4.2)$$

$$\%R_{Ei} = \left(\frac{\%E_i \times 100}{N} \right) \quad (4.3)$$

donde $\%E_i$ es el porcentaje de un elemento i sobre el 100% global y $\%R_{Ei}$ es la concentración en porcentaje de cada elemento sobre el nuevo 100% que excluye a los 5 elementos que no figuran en la técnica EDS. A partir de la ecuación (4.3) se obtuvo los factores de corrección F para los cuatro métodos de análisis M1, M2, M3 y M4.

Para cada elemento y muestra se promediaron sus factores F . Este promedio se puede considerar como la aproximación a el valor más probable de F (si se repite el experimento infinitas veces). Los valores obtenidos, sus desviaciones estándar, y la desviación estándar porcentual se muestran en las Tablas 14 y 15 para las cuatro técnicas de análisis empleadas:

Tabla 14.- Promedio, desviación Estándar y desviación Estándar porcentual de los factores de calibración con EDS en la atmosfera de Argón.

	ARGON METODO 2 VS EDS			ARGON METODO 4 VS EDS		
	Promedio (F)	desv. estandar	desv. Est. %	Promedio (F)	desv. estandar	desv. Est. %
Al	3.468	0.624	17.996	3.639	0.837	22.995
Ca	17.528	2.667	15.216	15.929	1.775	11.144
Fe	2.168	0.496	22.899	1.794	0.299	16.670
K	0.256	0.036	14.203	0.286	0.061	21.205
Mg	12.366	1.530	12.369	13.889	3.096	22.288
Na	0.414	0.060	14.529	0.567	0.141	24.912
Si	0.835	0.045	5.431	0.788	0.041	5.178
Ti	1.976	0.759	38.419	1.250	0.384	30.765
Promedio STD%			17.633			19.395

Tabla 15.- Promedio, desviación Estándar y desviación Estándar porcentual de los factores de calibración con EDS en la atmosfera de Aire.

	AIRE METODO 2 VS EDS			AIRE METODO 4 VS EDS		
	Promedio (F)	desv. estandar	desv. Est. %	Promedio (F)	desv. estandar	desv. Est. %
Al	6.311	0.523	8.281	6.322	0.625	9.890
Ca	16.607	2.348	14.136	15.115	1.475	9.760
Fe	2.015	0.319	15.823	1.946	0.348	17.884
K	0.263	0.027	10.221	0.255	0.012	4.717
Mg	13.883	4.413	31.785	16.557	3.208	19.376
Na	0.394	0.038	9.594	0.446	0.038	8.483
Si	0.801	0.032	3.968	0.792	0.020	2.502
Ti	1.814	0.417	22.956	1.278	0.292	22.831
Promedio STD%			14.595			11.930

En las tablas 14 y 15 se ha calculado las desviaciones estandar relativas para cada elemento, con lo que se ha procedido a calcular factores que se pueden utilizar para corregir las concentraciones y hacer estimaciones a fines al método EDS. Además, al analizar el promedio de la desviación estándar porcentual en cada caso, el mismo que se presenta en la parte baja de la columna correspondiente en cada tabla, se puede observar que el método 4 en atmósfera de aire presenta menos dispersión de datos en comparación con la técnica EDS. Esto permite seleccionarla como la técnica de mejor rendimiento analítico en este contexto.

4.2.2. Análisis por Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente.

Los análisis químicos de las cenizas del volcán Tungurahua fueron obtenidos por espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), El análisis fue realizado por el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional, en Université de Bretagne Occidentale (Brest, Francia) [2] [4] [7] [89] [100]. Los investigadores del IG-EPN han proporcionado solo dos resultados de composición molecular de las cenizas en el periodo eruptivo 2008-2010, que están dentro del grupo analizado por CF-LIBS en este trabajo, Estas muestras son [7]:

- Manzano 14 de enero 2010 (M 12)
- Manzano 27 de junio 2010 (M 13)

Las concentraciones mineralógicas correspondientes se pueden ver en la Tabla 16. Los valores presentados se expresan en porcentaje de masa total sobre el 100%.

Tabla 16.- Análisis de composición de porcentaje de masas de cenizas volcánicas por medio del IG-EPN [7].

% masa	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
M12	58.44	0.84	16.26	7.47	0.12	4.63	6.46	3.81	1.72	0.23	99.98
M13	58.74	0.89	16.04	7.59	0.12	4.59	6.16	3.81	1.82	0.24	100

ICP-AES por sus características, permite determinar la concentración de los diferentes minerales que forman la muestra y no directamente las concentraciones elementales. Consecuentemente previo a la comparación con esta técnica va a ser necesario utilizar las relaciones estequiométricas correspondientes que definen cada forma mineral para extraer las contribuciones elementales correspondientes en la partición del volumen total de masa porcentual. El procedimiento corresponde a determinar el peso de cada elemento en los minerales analizados, para lo cual vamos a calcular el peso molecular (u.m.a.) de cada uno, para esto se necesitará el peso molecular de cada elemento, para con este realizar el cálculo estequiométrico del peso total, para lo cual se usa la siguiente ecuación:

$$W_h = X \times PE_i + Y \times PO_i \quad (4.4)$$

Donde PE_i es el peso atómico del elemento diferente del oxígeno en el mineral i , con tasa de mezcla estequiométrica X y PO_i es el peso atómico del oxígeno, con tasa estequiométrica Y . W_h es el peso molecular total del óxido analizado. Se necesita conocer el porcentaje de la concentración individual de cada E_i y O_i sobre el 100% de la molécula, entonces se hace una regla de 3 simple resumida en las siguientes ecuaciones:

$$\%E_i = X \left(\frac{PE_i \times M}{W_h} \right) \quad (4.5)$$

$$\%O_i = Y \left(\frac{PO_i \times M}{W_h} \right) \quad (4.6)$$

Donde M es el porcentaje de la concentración sobre el 100% de la molécula (mineral) analizada, $\%E_i$ es el porcentaje del elemento E_i sobre el 100% de la concentración de la ceniza, tomando en cuenta los óxidos y $\%O_i$ es el porcentaje del oxígeno O_i sobre el 100% de la concentración de la ceniza.

Para determinar las concentraciones de los elementos a partir de los datos obtenidos así, se usan las siguientes ecuaciones de balance:

$$\sum \%O_i = \%T_O \quad (4.7)$$

$$100\% - \%T_O = N \quad (4.8)$$

Entonces:

$$\%R_{Ei} = \left(\frac{\%E_i \cdot 100}{N} \right) \quad (4.9)$$

Aquí, finalmente, $\%R_{Ei}$ es la concentración porcentual elemental sobre un total que no incluye oxígeno, esto es, solamente de los elementos de interés para la investigación. La Tabla 17 resume las concentraciones así calculadas para los elementos mayoritarios de dos las cenizas volcánicas analizadas por el IG-EPN con ICP-AES.

Tabla 17.- Análisis de la concentración de las cenizas volcánicas del Tungurahua en porcentaje sobre el 100% realizada por IG -EPN con ICP-AES.

	M12	M13
Al	16.62	16.40
Ca	8.91	8.51
Fe	10.09	10.26
K	1.83	1.93
Mg	5.39	5.35
Mn	0.18	0.18
Na	3.08	3.08
P	0.19	0.20
Si	52.74	53.06
Ti	0.97	1.03

Nuevamente se calcularon factores F comparativos a partir de estos resultados. Estos se presentan en las tablas 18 y 19.

Tabla 18.- Promedio, desviación Estándar y desviación Estándar porcentual de los factores de calibración con ICP-AES en la atmosfera de Argón.

	ARGON METODO 2 VS ICP-AES			ARGON METODO 4 VS ICP-AES		
	Promedio (F)	desv. estandar	desv. Est. %	Promedio (F)	desv. estandar	desv. Est. %
Al	3.693	0.675	18.275	3.867	0.857	22.164
Ca	14.742	1.982	13.446	13.544	1.461	10.786
Fe	2.528	0.500	19.764	2.110	0.316	14.968
K	0.146	0.021	14.120	0.164	0.036	22.077
Mg	24.764	3.955	15.970	27.904	6.219	22.286
Na	0.274	0.041	15.080	0.377	0.089	23.665
Si	0.818	0.037	4.503	0.778	0.039	4.980
Ti	1.822	0.654	35.889	1.147	0.317	27.620
Promedio STD%			17.131			18.568

Tabla 19.- Promedio, desviación Estándar y desviación Estándar porcentual de los factores de calibración con ICP-AES en la atmosfera de Aire.

	AIRE METODO 2 VS ICP-AES	AIRE METODO 4 VS ICP-AES
--	---------------------------------	---------------------------------

	Promedio (F)	desv. estandar	desv. Est. %	Promedio (F)	desv. estandar	desv. Est. %
Al	6.758	0.528	7.816	6.731	0.655	9.727
Ca	13.813	1.817	13.157	12.811	1.187	9.265
Fe	2.343	0.352	15.041	2.275	0.371	16.285
K	0.152	0.016	10.616	0.147	0.008	5.133
Mg	28.228	5.591	19.809	33.121	6.109	18.444
Na	0.263	0.020	7.432	0.297	0.025	8.369
Si	0.790	0.025	3.174	0.783	0.016	1.998
Ti	1.668	0.318	19.071	1.195	0.247	20.690
Promedio STD%			12.014			11.239

Se obtuvo el promedio de la desviación estándar porcentual en cada caso. Los resultados muestran que el método 4 en atmósfera de aire presenta menos dispersión de datos en comparación con la técnica ICP-AES de los datos tomados del IG-EPN, lo cual es consistente con EDS.

4.3. Composición Elemental de las Cenizas Mediante CF-LIBS con Correcciones Sistemáticas

El factor F obtenido en el análisis comparativo, es esencial para una corrección sistemática de los datos obtenidos con la técnica CF-LIBS. Es decir, de aquí en adelante cuando se realicen mediciones en LIBS2000+ con la técnica CF-LIBS empleando el software LIBS++, se podrá tener un factor de corrección de tal manera que al multiplicar los datos obtenidos en LIBS por F , se obtendrá un resultado muy cercano a los valores confiables.

A manera de ejemplo se realiza una comparativa de la ceniza Manzano 14 de enero 2010 (M12), analizada con el método 4 en aire, multiplicada por el factor de corrección F_{EDS} , con los valores obtenidos de EDS y con los datos provistos por el IG-EPN (ICP-AES). Además, se muestra el error promedio en las estimaciones con CF-LIBS corregidas por los factores adecuados, las cuales son en promedio 8%. Estos datos se pueden observar en la Tabla 20.

Tabla 20.- Comparativa de valores entre todas las técnicas de análisis usadas de la muestra Manzano 14 de enero 2010, corregida para el factor F_{EDS} , con sus respectivos errores.

Manzano 14 de enero 2010						
Elementos	EDS	ICP-AES	CF-LIBS x F_{EDS}	CF-LIBS x $F_{ICP-AES}$	Error ICP-AES	Error EDS
Al	15.5	17.6	14.46	15.4	12.52	6.7

Ca	10.1	9.44	11.72	9.93	5.22	16.1
Fe	8.7	10.68	9.41	11.01	3	8.2
K	3.3	1.93	3.52	2.03	5.02	6.8
Mg	2.8	0.19	2.45	4.89	9.25	12.7
Na	4.6	3.26	4.7	3.13	3.86	2.2
Si	54.1	55.86	52.96	52.36	6.28	2.1
Ti	1	1.03	0.91	0.85	17.65	9.3
				Error promedio	7.85	8
				Desviación estandar	5.02	4.8

La Tabla 21 muestra los valores obtenidos con la técnica CF-LIBS para todas las muestras analizadas en la atmósfera de aire y con cinta doble faz multiplicados por el factor F obtenido del análisis comparativo con EDS.

-.- Concentraciones de porcentaje de masa de Cf-LIBS corregido mediante el factor F para la técnica EDS y para los datos aportados por el IG-EPN.

MUESTRAS OBTENIDAS CON CF-LIBS MEDIANTE EL METODO 4 EN ATMOSFERA DE AIRE CORREGIDAS CON EL FACTOR F EDS													
M1 x F EDS	M2 x F EDS	M3 x F EDS	M4 x F EDS	M5 x F EDS	M6 x F EDS	M7 x F EDS	M8 x F EDS	M12 x F EDS	M13 x F EDS	M14 x F EDS	M15 x F EDS	M16 x F EDS	M17 x F EDS
14.824	18.103	14.201	15.424	15.438	15.063	17.221	14.801	18.694	14.460	19.776	14.788	14.649	14.222
10.091	4.272	9.272	10.411	10.886	9.208	12.328	9.943	11.458	11.722	9.088	10.474	11.020	9.582
9.933	3.993	6.698	7.470	8.492	9.293	11.467	10.930	8.875	9.414	6.809	9.807	8.999	7.993
3.108	4.305	3.154	3.327	3.240	3.176	3.478	3.104	3.378	3.524	3.605	3.060	3.403	3.195
2.966	1.085	2.272	2.673	2.743	2.362	5.502	2.507	2.843	2.445	2.116	3.194	2.664	2.664
4.389	6.369	4.566	4.870	4.624	4.366	3.943	4.604	5.215	4.703	5.319	4.238	5.116	4.910
54.507	49.888	55.504	52.919	54.123	54.618	52.775	53.810	52.194	52.958	52.155	54.965	52.686	54.305
1.074	0.741	1.095	2.650	1.129	1.111	1.413	0.998	0.894	0.907	0.919	1.045	1.042	0.932

MUESTRAS OBTENIDAS CON CF-LIBS MEDIANTE EL METODO 4 EN ATMOSFERA DE AIRE CORREGIDAS CON EL FACTOR F ICP-AES													
M1 x F ICP-AES	M2 x F ICP-AES	M3 x F ICP-AES	M4 x F ICP-AES	M5 x F ICP-AES	M6 x F ICP-AES	M7 x F ICP-AES	M8 x F ICP-AES	M12 x F ICP-AES	M13 x F ICP-AES	M14 x F ICP-AES	M15 x F ICP-AES	M16 x F ICP-AES	M17 x F ICP-AES
15.784	19.275	15.120	16.423	16.437	16.038	18.336	15.759	19.904	15.396	21.056	15.746	15.597	15.143
8.553	3.621	7.859	8.824	9.227	7.805	10.448	8.427	9.712	9.935	7.703	8.877	9.340	8.121
11.615	4.670	7.832	8.735	9.930	10.867	13.409	12.781	10.377	11.008	7.962	11.468	10.523	9.347
1.792	2.482	1.819	1.919	1.868	1.831	2.006	1.790	1.948	2.032	2.079	1.765	1.963	1.842
5.933	2.171	4.545	5.347	5.488	4.724	11.005	5.015	5.687	4.892	4.232	6.389	5.328	5.328
2.921	4.239	3.039	3.241	3.078	2.906	2.625	3.065	3.471	3.130	3.540	2.821	3.406	3.268
53.918	49.349	54.905	52.348	53.539	54.028	52.205	53.229	51.630	52.386	51.592	54.372	52.117	53.719
1.004	0.693	1.023	2.478	1.055	1.039	1.321	0.934	0.836	0.848	0.859	0.977	0.974	0.872

5. CONCLUSIONES

- Se ha demostrado la posibilidad de utilizar LIBS para el análisis cualitativo y cuantitativo de 18 muestras de cenizas volcánicas del volcán Tungurahua. Para ambos enfoques se desarrollaron métodos de preparación de muestras adecuados. Se determinó cuantitativamente los elementos mayoritarios en las cenizas volcánicas mediante el uso de CF-LIBS.
- Con respecto a la preparación de muestras para el análisis cualitativo el método de preparación más adecuado es el método 2 en atmosfera de argón, mientras que para el análisis cuantitativo con la técnica CF-LIBS, el método más adecuado es el método 4 en atmosfera de aire.
- No fue posible la cuantificación con CF-LIBS de los elementos volátiles que se hallan en las cenizas, como son S, Cl, B, Br y F, debido a que la librería de software utilizado es limitada. Los elementos B(239.620nm), Br(844.667nm), Cl(386.083nm), F(634.697nm) y S(922.648nm) fueron analizados solamente de manera cualitativa con el software OOILIBS (tabla 8).
- Se compararon los resultados obtenidos de la técnica CF-LIBS con los resultados obtenidos de EDS e ICP-AES, lo que permitió comprobar que el error inicialmente obtenido con CF-LIBS es sistemático. La corrección de este error simplemente involucra el cálculo de factores proporcionales de corrección. Estos factores se calcularon para cada elemento analizado haciendo una proporción entre las concentraciones calculadas directamente con CF-LIBS, con aquellas calculadas con EDS. Los factores de corrección fueron consistentes y mostraron baja dispersión para las diferentes muestras. También se comparó con la técnica de ICP-AES lo que confirmó de manera independiente las existencias de errores sistemáticos corregibles en CF-LIBS. El error final estimado en nuestras mediciones con CF-LIBS es del orden del 8% (comparado con la técnica EDS) y del 7.8% (comparado con la técnica ICP-AES), lo que es muy satisfactorio para algunas aplicaciones, especialmente si se plantea que las mediciones con LIBS se pueden hacer en el campo directamente.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Pennec, D. Jayac, P. Samaniego, P. Ramon, S. Moreno, J. Egred and J. Vaderplicht, "The ad 1300-1700 eruptive periods at Tungurahua Volcano, Ecuador revealed and historical narrative stratigraphy and radio carbon dating," *Journal of Vulcanology and Geothermal research*, 2008.
- [2] P. Samaniego, J. Le Pennec, C. Robin and S. Hidalgo, "Petrological analysis of the pre-eruptive magmatic process prior to the 2006 explosive eruption at Tungurahua volcano (Ecuador)," *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 199, pp. 69-84, 2011.
- [3] S. Arellano, M. Halla, J. Samaniego, L. Le Pennec, A. Ruiz, I. Molina and H. Yopez, "Degassing patterns of Tungurahua volcano (Ecuador) during the 1999-2006 eruptive period, inferred from remote spectroscopy measurements of SO₂ emissions," *Journal of Vulcanology and Geothermal research*, 2008.
- [4] J. Fernandez, F. Saavedra, F. Ruggieri, D. Gimeno, F. Perez-Torrado, A. Rodriguez-Gonzalez, L. Martinez, R. Gil, M. Garcia-Valle, E. Polanco and G. Galindo, "Geoquímica de cenizas volcánicas a lo largo de dos transectas en Sudamerica: implicaciones ambientales," 2012.
- [5] J. Cotten, A. Lez Dez, M. Bau, M. Caroff, R. Maury, P. Dulski, S. Fourcade, M. Bohn and R. Brousse, "Origin of Anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerial exposed basalts: Evidence from French Polynesia," *Chemical Geology*, vol. 119, pp. 115-138, 1995.
- [6] J. Eychenne, J.-L. Le Pennec, L. Troncoso, M. Gouhier and J.-M. Nedelec, *Causes and consequences of bimodal grain-size distribution of tephra fall deposited during the August 2006 Tungurahua eruption (Ecuador)*, 2012.
- [7] D. Narvaez, *Caracterización de los dinamismos eruptivos de los períodos de actividad de marzo y julio 2013 del volcán Tungurahua, con base en el estudio morfo-granulométrico, geoquímico y modal de los productos de caída*, Quito, Pichincha: Escuela Politecnica Nacional, 2014, p. 131.
- [8] L. Henriette, R. Taylor, O. Rouer and H. Chaisemartin, "Mineral Chemistry of forearc volcanic rocks from the Izu-Bonin Arc holes 792E and 793B," *Scientific Results*, vol. 26, 1992.
- [9] E. Tognoni, *From Sample to signal in Laser -Induced breakdown Spectroscopy: a complex route to quantitative analysis*, in *Laser - Induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamental and applications*, New York: Cambridge University Press, 2006.

- [10] D. Cremers and L. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Second Edition ed., Tucson Arizona: Wiley, 2006.
- [11] G. Weyl, Laser -Induced plasmas and application, New York: Marcel de Vicen, 1969.
- [12] W. Andrzy, V. Miziolek and I. Schechler, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, New York: Cambrige University Press, 2006.
- [13] V. Burakov, V. Kiris, P. Naumenkov and S. Raikov, "Calibration - Free Laser spectral Analysis fo Glases and Cooper alloys," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 71, no. 5, 2004.
- [14] P. Bellan, Fundamentals of plasma physics, Pasadena, California: Library Congress, 2004.
- [15] T. Fijimoto, PLASMA SPECTROSCOPY, New York: Oxford University Press, 2004.
- [16] Y. Kim, Laser-induced Plasmas and Applications, 1989: Marcel Dekker, New York.
- [17] A. Ciucci, A. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti and E. Tognoni, "New Procedure for Quantitative elemental analysis by Laser. Induced Plasma Spectroscopy.," *Appl. Spectroscopy*, vol. 53, no. 8, p. 960, 1999.
- [18] S. Blundell and K. Blundell, Concepts in Thermal Physics, New York: Oxford University Press, 2006.
- [19] W. Greiner, L. Neise and H. Stocker, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Frankfurt: Springer, 1995.
- [20] D. Bujalic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, *A new Self Calibrated Method for precise Quantitative analysis by Laser- Induced Breakdown Spectroscopy*, Pisa: Istituto di Fisica Atomica e Molecolare del CNR.
- [21] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell Aglio, S. Legnaiolo, E. Tognoni, V. Palleschi and N. Omenetto, "Local Thermodynamic Equilibrium In Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion," *Spectrochim Acta Part B*, vol. 65, pp. 86-95, 2010.
- [22] D. Diaz, R. Miguel, H. Di Rocco, F. Anabitarte Garcia, L. Pardini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti and V. Palleschi, "Quantitative analysis of metals in waste foundry sands by calibration free-laser induced breakdown spectroscopy," *Sepectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 2017.
- [23] V. Rail and S. Thakur, Instrumentation for Laser - Induced Breakdown Spectroscopy, Elsevier, 2007.
- [24] A. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter, LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) Fundamentals and Applications, New York: Cambridge, 2006.

- [25] T. S. (. Singh J., *Laser Induced Breackdown Spectroscopy*, Elsevier, 2007.
- [26] M. Csele, *Fundamentals of Light Sources and Laser*, Hoboken, New Yersey: John Wiley and son, 2004.
- [27] F. Alvira, *Espectroscopia de plasmas inducidos por Laser (LIBS), aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interes industrial*, La Plata: Universidad Nacional de la Plata, 2011.
- [28] D. Jijón, *Estudio de los fenómenos físicos en LIBS y sus efecto en la cuantificación de los cationes metalicos disueltos en agua*, Quito: Escuela Politecnica Nacional, 2011.
- [29] J. Singh, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, United States: Elsevier Science Ltd., 2007.
- [30] D. Jijón, *Estudio de los fenómenos físicos en LIBS y sus efecto en la cuantificación de los cationes metalicos disueltos en agua*, Quito: Escuela Politecnica Nacional, 2011.
- [31] M. Quintero and M. Acosta, "fisica.RU," 2012. [Online]. Available: http://www.fisica.ru/theory/electro_III_9.php. [Accessed 3 Agosto 2016].
- [32] A. PEREZ, *ANALISIS ELEMENTAL SEMICUANTITATIVO DE LA COMPOSICION QUIMICA DE CERAMICAS ARQUEOLOGICAS USANDO LA TECNICA LIBS*, Quito: ESCUELA POLITECNICA NACIONAL, 2009.
- [33] D. Cremers, *Laser Spectroscopy and its applications*, New York: Marcel Dekkel, 1987.
- [34] D. Bujalic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaoli, V. Palleschi and A. Salvetti, "A procedure for correcting Self- absorption in Calibration Free -Laser Induced Breakdown Specstroscopy," *Spectrochim. -Acta Part B*, vol. 57, pp. 339-353, 2002.
- [35] D. JIJON, "Study od the Dynamical Behaviour of the LIBS plasma under conditions of low atmospheric pressure," *Proc. of SPIE*, vol. 8011, no. 80112R-1, 2011.
- [36] J. Vallejo, *Laser Cleaning of Glassware and applications to preservation of patromonial value objects.*, Peru-Lima: abstract book of the RIAO - OPTILAS, 2010.
- [37] H. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, New York: Cambridge University Press, 1984.
- [38] F. Rezaei, *Optically Thick Laser-Induced Plasmas in Spectroscopic Analysis, Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, Tehran: InTech, 2016.
- [39] H. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, New York: Academic Press, 1974.
- [40] B. Levich, *Mecanica cuantica*, Londres: Reverte, 1976.

- [41] A. Thorne, U. Litzen and S. Johansson, *Spectrophysics Principles and Applications*, Berlin Heidelberg: Springer -Verlag, 1999.
- [42] H. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [43] D. Hummer and G. Rybicki, "The formation of spectral lines," *Astron. Astrophys*, vol. 9, pp. 237-270, 1971.
- [44] A. Eppler, *Matrix Effects in the Detection of Pb y Ba in soils using Laser- Induced Breakdown Spectroscopy*, *Appl. Spectroscopy* , 1996.
- [45] H. Pang, *Anal Chem*, pp. 390-394, 1991.
- [46] NIST, "NIST DATA BASE," [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/indx.html>.
- [47] G. Asimellis, A. Giannoudakos and M. Kompitsas, "New- Infrared LIBS Detection Technique for sulfur," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 385, pp. 333-337, 2006.
- [48] J. Vadillo and J. Laserna, "Laser -Indices Breakdown spectroscopy of silicate, vanadate and sulfide rocks.," *Talanta*, vol. 43, pp. 1149-1154, 1996.
- [49] M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, "LIBS ++: A new Software for automated analysis of LIBS spectra," in *LIBS 2000 conference*.
- [50] C. Molineros, *Estudio de las condiciones de un plasma LIBS para la implementación de un método de análisis cuantitativo sin calibración (Calibration Free LIBS)*, Quito: Escuela Politecnica Nacional, 2014.
- [51] T. Lipper, "Fundamentals amd applications for polymers designed for laser ablation," *Appl. Phys.*, no. Part A, pp. 259-264, 2003.
- [52] B. Luk'yanchuk, *Laser Cleaning*, First Ed. ed., New Yersey: World Scientific Publishing, 202, p. 466.
- [53] R. Multari, *Appl. Spectrosc*, pp. 1042-1048, 1996.
- [54] R. Gaudio, M. Dell Aglio, O. De Pascale, A. Senesi and A. De Giacomo, "Laser-induced Breakdown Spectroscopy for elemental Analysis in Environmental Cultural Heritage and Space Applications; A Review of Methods and Results," 2010. [Online]. Available: www.mdpi.com/journal/sensors.
- [55] N. Dahorate, *Laser Fabrication and machining of material*, New York: springer, 2007.

- [56] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli and V. Palleschi, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art," *Spectrochim Acta B*, vol. 65, pp. 1-14, 2010.
- [57] W. Chang, "Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry.," *Specctrochim*, vol. Acta part B, pp. 1471-1486, 1991.
- [58] A. Coedo and M. Dorado, "Resolución espacial en la ablación láser acoplada a la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo," *Revista de Metalurgia*, vol. 46, no. 1, pp. 52-68, 2010.
- [59] O. Borisov, *Spectrochim*, pp. 1693-1704, 2000.
- [60] J. V. D. Mullen, "Excitation equilibria in plasmas: a classification," *Phys. Rep*, vol. 191, pp. 109-220, 1990.
- [61] D. Mitnik, Física del Plasma: diagnosticos de plasmas en Astrofisica y Fusión, Buenos Aires: Instituto de Astrofisica y Fisica del Espacio, 2014.
- [62] M. Capitelli, F. Capitelli and A. Eletsii, "Non- Equilibrium and Equilibrium problems in laser- induced plasmas.," *Spectrochim Acta Part B*, vol. 55, pp. 559-574, 2000.
- [63] J. Mullen, " the Atomic state distribution funtion in inductively coupled plasmas. The stage of Local thermal equilibrium and its validity region," *Spectrochim acta Part B*, vol. 45, pp. 1-13, 1990.
- [64] J. Jonkers, J. Regt, B. Der Sijde and J. Van der Mullen, "Spectroscopic techniques for characterization of spectrochemical plasma sources," *Phys. Scripta*, vol. t83, pp. 146-149, 1999.
- [65] H. Griem, "Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy," *Phys. Rev*, no. 131, pp. 1170-1176, 1963.
- [66] B. Castle, "Level Populations in Laser- induced plasma on a lead target," *Spectrochim Acta B*, pp. 1995-2009, 1997.
- [67] P. Tipler and R. Llewellyn, Modern Physics, Fifth ed., New York: W.H. Freeman and Company, 2008, pp. 148-150.
- [68] J. Simeonsson, "Characterization of laser induced plasmas by optical emission Spectroscopy: A review os experiments and methods.," *Spectrochimica Acta B*, pp. 893-916, 2008.
- [69] R. Pathria and P. Beale, Statistical Mechanics, third ed., Elsevier, 2011.
- [70] P. C. M. Sabsabi, *Appl. Spectrosc.*, no. 49, p. 499, 1995.

- [71] M. Quintero, "Determination of the Excitation Temperature in a Nonthermodynamic - Equilibrium High -Pressure Helium Microwave plasma Torch," *Applied Spectroscopy, Part A.*, pp. 765-911, 1997.
- [72] W. Lochte-Holtgreven, "Plasma Diagnostics," *North Holland*, pp. 135-210, 1968.
- [73] H. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw -Hill, 1964.
- [74] J. Ashkenazy, R. Kipper and M. Caner, "Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on stark broadening of hydrogen lines," *Phys. Rev.A*, vol. 43, no. 10, pp. 363-367, 1991.
- [75] A. El Sherbini, H. Hegazy and T. El Sherbini, "Measurement of Electron Density utilizing the H Alpha - Line form laser produced plasma in air.," *Spectrochim. Acta B*, vol. 61, pp. 523-539, 2006.
- [76] Y. Hanaoka, T. Sakurai, M. Noguchi and K. Ichimoto, "High Cadence H alfa imaging of solar fares," *Adv. Space Res.*, vol. 34, pp. 2753-2757, 2004.
- [77] S. Lanxiang and Y. Haibin, "Correction of self-absortion effect in calibration -free laser induced breakdown spectroscopy by an internal reference method," *Talanta*, vol. 79, pp. 388-395, 2009.
- [78] J. Ahmed and J. Cowpe, "Experimental and theoretical investigation of Self-absorbed spectral line emitted from laser- induced plasmas.," *Appl. Opt.*, vol. 49, no. 18, pp. 3607-3611, 2010.
- [79] J. Christiansen, D. Ashny and K. Roberts, "A one. dimensional Laser fusion code.," *Comp. Phys. Comm.*, vol. 7, pp. 271-287, 1974.
- [80] M. Harit, V. Palleschi, A. Salvetti, D. Singh, G. Tropiano and M. Vaselli, "Experimental studies on shock wave propagation in laser produced plasmas using double wavelenght holography.," *Opt. Comm.*, vol. 71, pp. 76-80, 1989.
- [81] A. Martínez , *Microanálisis por dispersión de Energías de Rayos-x (XEDS)*, Málaga: Universidad de Málaga, 2010.
- [82] J. Goldstein , *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2nd ed., New York: Cambridge University Press, 2003.
- [83] A. Clarke, *Microscopy Techniques for Material Science*, CRC Press, 2002.
- [84] R. Egerton, *Principios Físicos de Microscopía Electrónica*, Madrid: Serc.Carleton, 2005.

- [85] Severin and K., *La espectrometría de energía dispersiva de roca Común minerales formadores*, Springer Netherlands, 2004.
- [86] H. Taylor, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Practices and Techniques*, USA: Academic Press, 2001.
- [87] M. Aceto, O. Abollino, M. Bruzzoniti, E. Mentasti, C. Sarzanini and M. Malandrino, "Determination of metal in wine with atomic spectroscopy (Flame -AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 21, no. 2, pp. 160-167, 2002.
- [88] *Laser- Induced Spectroscopy LIBS2000+, Instalation and Operation Manual*, Ocean Optics Inc. .
- [89] P. Samaniego, L. Pennec, C. Robin and S. Hidalgo, "Petrological analysis of the pre-eruptive magmatic process prior to the 2006 explosive eruptions at Tungurahua Volcano (Ecuador).," *Journal of Vulcanology and Geothermal research*, 2010.
- [90] B. Salle, J. Lacour, P. Maunchien, P. Fichet, S. Maurice and G. Manhes, "Comparative Study for different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martin Atmosphere," *Spectrochimica Acta part B*, vol. 61, pp. 301-313, 2006.
- [91] J. Kenney and E. Keeping, *Mathematics of Statistics*, New Jersey: Van Nostrand, 1951.
- [92] T. Wonnacott and R. Wonnacott, *Regression: a second course in statistics*, New York: Wiley, 1981.
- [93] J. Osborne and A. Overbay, "The power of outliers," *Practical Assessment, Research and Evaluation*, vol. 9, no. 6, 2004.
- [94] J. Domenech, *Métodos Estadísticos : modelo lineal de regresión.*, Barcelona, 1985.
- [95] H. Achen, *Interpreting and Using Regression*, London: Sage, 1982.
- [96] Spex Instruments, *Radiometric Correction, Tech Note S2*, 1985.
- [97] HORIBA JOBIN YVON, *Instrument Response Corretions, Tech note 203*.
- [98] C. Aragon and A. Aguilera, "Characterization of laser -induced plasmas by optical emission spectroscopy: a review of experiments and methods.," *Spectrochim. Acta B*, vol. 63, pp. 893-916, 2008.
- [99] IPCF-CNR, *LIBS++ USER MANUAL*, Pisa, 1999-2005.

- [100] D. Fee, M. Garces and A. Steffke, "Infrasound From Tungurahua Volcano 2006-2008: Strombolian to Plinian eruptive activity," *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 193, pp. 67-81, 2010.
- [101] M. Spiegel, *Estadística*, Mexico: Schaum, McGraw Hill , 1991.
- [102] G. Hieftje, "Desing and Construction of a Low -Flow, Low Power torch for Inductively Coupled Plasma Spectrometry," *Applied Spectroscopy*, vol. 36, no. 6, pp. 627-631, 1982.
- [103] V. Scott, *Quantitative Electron Probe Microanalysis*, Chichester: Ellis Horwood, 1994.
- [104] I. Sedov, *Similarity and Dimensional Methods in Mechanics.*, New York: Academic Press, 1959.
- [105] W. Koechner and M. Bass, *Solid-State Laser : A graduate Text*, New York: Springer -Verlag, 2003.
- [106] T. Fujimoto, "McWhirter , Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy," *Phys. Rev*, vol. A, no. 42, pp. 6588-6601, 1990.
- [107] B. Hafner, "Universidad de Minnesota," 2008. [Online]. Available: http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf.
- [108] 1987-2017 Ocean Optics Inc., "Ocean Optics," [Online]. Available: <https://oceanoptics.com/product/dt-mini-2-gs>.
- [109] J. Goodge, *Espectroscopía Dispersiva de Energía de Rayos X*, Minnesota: Universidad de Minnesota, 2004.

7. ANEXOS

Análisis Cuantitativo de las Cenizas del Volcán Tungurahua Mediante CF-LIBS

Anexo A

Tabla 22.- Análisis cuantitativo mediante CF-LIBS en pastilla CMC en atmosfera de argón, con su densidad electrónica del plasma (N_e), temperatura electrónica del plasma (T) y ancho lorentziano(W) respectivos.

	Bilbao 11	Bilbao 26	Cahuaji 8	Cahuaji 13	Cahuaji 21	Choglontus 6	Choglontus 21	Choglontus 26	Manzano 6 normal	Manzano 6 piedra	Manzano 7	Manzano 14	Manzano 27	Pillate 11	Pillate 31	Sta Fe de Galan 9	Sta fe de Galan 12	Yuibug 26
Al	3.4698	5.0409	3.6278	5.5651	4.6907	3.3106	4.267	3.8197	3.5048	3.2585	4.9291	4.5377	3.5494	3.6637	3.243	5.6036	4.3793	4.49
Ba	0.011	0.0085	0.0264	0.034	0.0372	0.0239	0.0261	0.0272	0.0223	0.0194	0.0517	0.0418	0.062	0.0219	0.0174	0.0374	0.0596	0.0358
Ca	0.423	0.534	0.4494	0.6143	0.5928	0.476	0.5606	0.6019	0.4802	0.5367	0.6724	0.5515	0.547	0.4512	0.5075	0.6066	0.579	0.5845
Fe	2.8962	3.4301	4.7292	3.8819	3.3828	3.5599	3.4076	3.6845	2.8295	2.7266	4.09	3.1479	3.6166	3.3081	3.5612	5.7362	4.0306	4.2962
K	13.8793	14.1889	11.5003	11.55	9.8096	11.765	8.893	9.2679	13.1427	12.7527	10.8045	17.1096	10.2969	11.694	12.0118	12.1872	12.41	10.0055
Mg	0.2176	0.1716	0.249	0.1976	0.1606	0.2176	0.2016	0.2323	0.1653	0.1835	0.2041	0.1511	0.2032	0.1399	0.2296	0.1678	0.1975	0.2048
Na	11.1454	9.8936	10.8117	10.8704	7.9646	9.8046	9.0156	8.3152	10.9149	10.5669	8.9079	12.9753	8.5441	14.443	10.8116	8.388	11.875	8.7541
Ni	0.7951	1.4186	1.075	1.5656	1.8948	2.0226	1.091	1.5874	1.3164	1.0045	1.6127	1.7016	1.0408	1.3539	0.9206	1.8261	1.2574	1.4659
Si	59.1505	56.4144	53.4593	55.2667	62.662	60.113	62.7538	63.3445	59.8575	58.6321	61.1356	53.8763	65.8058	53.0608	57.1462	55.7487	54.4991	60.298
Sr	0.003	0.0036	0.003	0.0051	0.0046	0.0023	0.0044	0.0049	0.0036	0.0037	0.0056	0.0034	0.0037	0.0034	0.0035	0.005	0.0046	0.0053
Ti	0.3227	0.5138	0.3292	0.9904	0.636	0.3783	0.6246	0.6757	0.3464	0.3703	0.9583	0.4882	0.5457	0.4126	0.4515	0.8624	0.5752	0.6614
V	3.024	2.0397	3.7387	2.2669	1.8335	1.5593	2.5748	1.7696	1.8464	2.85	1.684	1.3735	1.5595	2.1694	2.8845	1.8789	2.3389	2.041
Zr	4.6624	6.3422	10.001	7.192	6.3308	5.4675	6.5799	6.6691	5.569	7.0951	4.9392	4.042	4.261	9.2784	8.2116	6.9521	7.7939	7.1576
W	5.866	6.3509	6.569	6.626	6.5426	5.9237	6.788	6.8826	6.4626	6.379	6.9874	6.1631	6.6026	6.5243	5.9308	6.3186	6.9646	6.7622
Ne	1.74E+16	1.96E+16	2.07E+16	2.09E+16	2.05E+16	1.77E+16	2.17E+16	2.22E+16	2.02E+16	1.98E+16	2.27E+16	1.88E+16	2.08E+16	2.04E+16	1.77E+16	1.95E+16	2.26E+16	2.16E+16
T	0.8485	0.8338	0.8652	0.8357	0.8212	0.819	0.8242	0.8323	0.8237	0.8439	0.8204	0.8133	0.8106	0.8401	0.8428	0.8253	0.8506	0.8253

Anexo B

Tabla 23.- Análisis cuantitativo mediante CF-LIBS en DF en atmosfera de argón, con su densidad electrónica del plasma (N_e), temperatura electrónica del plasma(T) y ancho lorentziano(W_i) respectivos.

	Bilbao 11	Bilbao 26	Cahuaji 8	Cahuaji 13	Cahuaji 21	Chogontus 6	Chogontus 21	Chogontus 26	Manzano 6 normal	Manzano 6 piedra	Manzano 7	Manzano 14	Manzano 27	Pillate 11	Pillate 31	Sta Fe de Galan 9	Sta fe de Galan 12	Yuibug 26
Al	1.9401	3.7845	4.3887	4.7262	3.2324	2.8875	4.2203	2.2253	4.4146	4.7646	4.4681	3.8356	4.1992	3.2986	4.2596	4.3616	3.396	
Ba	0.0207	0.0315	0.0303	0.041	0.0244	0.0234	0.0312	0.0259	0.6011	0.0259	0.029	0.0493	0.0386	0.025	0.0415	0.0299	0.0365	
Ca	0.4011	0.5491	0.6674	0.6114	0.5378	0.4962	0.5115	0.4516	3.2368	3.9061	3.9535	6.6655	6.6062	0.4629	0.6554	0.5803	0.5973	
Fe	3.2742	4.6426	4.0911	5.5609	4.9294	4.6961	4.8987	3.4576	11.8217	12.4451	11.4818	9.4348	6.6655	4.6078	4.1063	4.1608	4.9001	
K	5.1048	11.7138	11.0679	6.0509	12.5656	11.2513	10.032	8.3564	0.1382	0.1468	0.149	11.8217	9.4348	12.3077	11.4721	9.6347	9.4982	
Mg	0.1267	0.1589	0.1961	0.1875	0.2277	0.1658	0.1482	0.1215	8.6472	8.2001	7.306	6.2874	0.2611	0.1997	0.1387	0.2042	0.3816	
Na	2.9538	6.5029	9.205	6.3955	8.7019	8.8515	8.7699	3.9763	0.9421	1.3672	1.2471	1.4562	8.5373	5.3064	7.964	7.3714	6.5229	
Ni	0.5558	1.9377	1.1437	1.0448	2.0285	1.2187	2.7172	0.4286	59.415	59.1923	61.9723	63.6163	1.6728	2.3915	1.463	2.1742	1.8065	
Si	68.2776	60.8184	57.1657	63.708	55.4884	63.0056	57.0231	61.3146	0.052	0.0048	0.0047	0.0038	58.2501	57.2943	60.3014	62.9562	60.993	
SP	0.0032	0.0047	0.0054	0.005	0.0046	0.0037	0.0038	0.0035	0.5225	0.7913	0.9148	1.0893	0.0046	0.0034	0.0053	0.004	0.0038	
Ti	0.5041	0.9417	0.8504	0.9257	1.0098	0.5874	0.6952	0.5429	2.5188	1.724	2.0441	1.7612	0.8871	0.8906	1.0793	0.8908	1.3751	
V	0.7575	1.3782	2.0758	1.4594	2.3153	1.3869	1.1491	0.9556	18.1431	6.8345	5.8553	4.9774	1.5886	1.0345	1.3981	1.5422	1.6347	
Zr	16.0804	7.587	7.7493	9.5761	7.7902	4.6845	12.8708	7.7009	5.6219	6.3169	6.7195	6.7447	7.1259	17.8986	7.1752	6.0896	8.7643	
Wl	6.3313	6.315	6.5683	5.9916	6.6764	6.8631	6.8208	5.5649	1.64E+16	1.95E+16	2.14E+16	2.15E+16	2.00E+16	1.78E+16	2.19E+16	1.87E+16	6.38	
Ne	1.95E+16	1.95E+16	2.07E+16	1.80E+16	2.12E+16	2.21E+16	2.19E+16	1.61E+16	0.8357	0.8357	0.8208	0.8208	0.8125	0.7928	0.8175	0.8063	1.98E+16	
T	0.7621	0.802	0.8347	0.8011	0.8349	0.8068	0.8317	0.793	0.8357	0.8208	0.8208	0.8208	0.8125	0.7928	0.8175	0.8063	0.7984	

Anexo C

Tabla 24.- Análisis cuantitativo mediante CF-LIBS en pastilla CMC en atmosfera de aire, con su densidad electrónica del plasma (N_e), temperatura electrónica del plasma (T) y ancho lorentziano (W) respectivos.

	Bilbao 11	Bilbao 26	Cahuaji 8	Cahuaji 13	Cahuaji 21	Chogontus 6	Chogontus 21	Chogontus 26	Manzano 6 normal	Manzano 6 piedra	Manzano 7	Manzano 14	Manzano 27	Pillate 11	Pillate 31	Sta Fe de Galan 9	Sta fe de Galan 12	Yulbug 26
Al	2.5034	2.3801	2.3438	2.209	2.2404	2.1907	2.5192	2.2203	2.0281	2.3297	2.4767	2.4087	2.1037	2.2595	1.9041	2.2354	2.1153	2.1491
Ba	0.1316	0.1575	0.1097	0.1534	0.1859	0.1418	0.126	0.1801	0.1944	0.2244	0.1201	0.1496	0.1688	0.1535	0.2614	0.3026	0.1591	0.3398
Ca	0.5955	0.5954	0.739	0.5259	0.5795	0.5209	0.4769	0.5709	0.546	0.5764	0.5196	0.5337	0.5554	0.5672	0.4666	0.6373	0.5071	0.7765
Fe	3.6832	3.82	4.1316	3.6226	4.5962	3.7181	3.6136	3.5467	3.7406	3.713	3.8123	3.8117	3.7729	4.9788	3.3183	3.3889	5.5707	5.4366
K	12.6866	11.9827	10.6547	11.8275	14.4204	11.0295	11.9395	14.1959	11.6339	10.2491	11.5082	10.934	11.5463	11.161	9.5797	11.8448	12.2866	9.6714
Mg	0.2194	0.1635	0.2469	0.734	0.1724	0.1572	0.1219	0.1752	0.2909	0.1931	0.1659	0.1616	0.2029	0.1589	0.154	0.1349	0.1431	0.158
Na	11.5705	10.4936	10.8622	10.271	11.591	10.057	11.964	12.2352	10.5909	9.99	11.3291	10.7063	9.9673	10.1722	9.5297	11.8213	10.5584	10.0801
Ni	3.0355	2.9319	2.8975	3.0252	3.4187	2.6043	3.2085	3.0827	3.3293	2.9997	3.3722	3.2009	2.772	2.9473	2.5779	3.915	2.8163	2.3921
Si	58.4402	61.2835	62.0361	62.97	56.6673	63.8356	58.9225	57.5887	63.102	63.2289	58.8027	61.233	63.851	61.2845	61.8252	59.2842	60.4944	63.4395
SP	0.0121	0.0111	0.0107	0.0104	0.0139	0.017	0.03	0.0134	0.013	0.0122	0.0096	0.0105	0.0123	0.0116	0.0075	0.0192	0.0112	0.0084
Ti	0.4991	0.6687	0.6777	0.5657	0.8597	0.5002	0.4582	0.5137	0.6277	0.4577	0.618	0.6007	0.5388	0.5748	0.7476	0.4733	0.5967	0.3944
V	0.6761	0.7812	0.9776	0.5629	1.246	0.6663	0.8309	0.6401	0.4127	0.8161	0.9005	0.6776	0.5304	0.6779	4.206	0.9439	0.6499	0.6917
Zr	5.9466	4.7307	4.3126	4.0829	4.008	4.5613	5.7888	5.031	3.4907	5.2098	6.3651	5.7717	3.9782	5.0528	5.422	4.9991	4.0912	4.4625
WI	8.112	8.8236	8.0759	8.388	9.0029	8.5006	8.5094	9.3933	8.8102	8.587	8.4904	8.8148	9.3172	8.7477	8.4879	8.5874	9.0125	8.6396
Ne	2.88E+16	3.22E+16	2.82E+16	2.98E+16	3.31E+16	3.04E+16	3.05E+16	3.53E+16	3.21E+16	3.09E+16	3.04E+16	3.21E+16	3.49E+16	3.17E+16	3.08E+16	3.09E+16	3.32E+16	3.12E+16
T	0.8	0.79	0.7969	0.7807	0.7787	0.7899	0.8187	0.7994	0.776	0.8195	0.825	0.8123	0.7817	0.7909	0.8218	0.8305	0.784	0.8055

Anexo D

Tabla 25.- Análisis cuantitativo mediante CF-LIBS en pastilla CMC en atmosfera de aire, con su densidad electrónica del plasma (N_e), temperatura electrónica del plasma (T) y ancho lorentziano(W) respectivos.

	Bilbao 11	Bilbao 26	Cahuaji 8	Cahuaji 13	Cahuaji 21	Chogontus 6	Chogontus 21	Chogontus 26	Manzano 6 normal	Manzano 6 piedra	Manzano 7	Manzano 14	Manzano 27	Pillate 11	Pillate 31	Sta Fe de Galan 9	Sta fe de Galan 12	Yulbug 26
Al	2.1271	2.5077	2.0364	2.2186	2.2486	2.2195	2.1617	2.4169	2.1415	2.7158	2.0877	2.5489	2.239	2.8032	2.1247	2.0093	2.0669	2.391
Ba	0.2179	0.1164	0.1458	0.1937	0.1617	0.1826	0.7536	0.1958	0.1965	0.2207	0.2141	0.2338	0.4118	0.1798	0.2279	0.1793	0.1556	0.1916
Ca	0.6056	0.2475	0.5561	0.6263	0.5245	0.6546	0.5527	0.7236	0.6017	0.6962	0.7078	0.5554	0.6974	0.5388	0.6294	0.6322	0.5824	0.6133
Fe	4.6308	1.7972	3.1207	3.4908	3.0603	3.9667	4.3331	5.2287	5.1383	4.1888	4.4157	3.3646	5.5559	3.1357	4.578	4.0105	3.7741	4.2265
K	11.0441	14.769	11.2026	11.8537	12.6342	11.5372	11.2881	12.0894	11.1221	12.1543	12.6013	12.4717	11.1795	12.656	10.8885	11.5616	11.4985	11.4104
Mg	0.1625	0.0574	0.1244	0.1468	0.1302	0.1506	0.1294	0.2948	0.1385	0.1577	0.1348	0.1502	0.164	0.1145	0.1752	0.1395	0.1478	0.1461
Na	8.9234	12.4998	9.2782	9.9246	10.6245	9.4201	8.8783	7.8417	9.4398	10.735	9.6209	9.8321	9.0346	10.6823	8.6276	9.9437	10.1106	9.2604
Ni	3.0616	4.4313	3.229	3.4108	3.2979	2.8745	3.1126	3.8182	2.7341	2.6742	3.0136	3.6003	3.2279	3.2103	3.3605	2.922	2.6132	3.0192
Si	62.457	55.1842	63.5593	60.7839	59.7072	62.1385	62.592	59.1463	62.1733	60.5507	61.0563	59.4372	60.4251	59.0373	63.0631	57.7073	63.022	62.7522
Sr	0.0179	0.0086	0.013	0.014	0.0149	0.014	0.0123	0.0118	0.0191	0.0177	0.0155	0.0148	0.0159	0.0134	0.0157	0.0149	0.0136	0.0122
Ti	0.7623	0.5078	0.7767	1.8865	0.6196	0.8029	0.7885	0.9815	0.7149	0.6425	0.6478	0.6379	1.194	0.6443	0.743	0.7072	0.6704	0.7128
V	0.56	0.9444	0.9404	0.4153	0.6352	1.8327	0.7069	0.7064	1.4189	0.7591	0.5	0.5619	0.8172	0.7799	0.7679	5.6056	0.5595	0.6725
Zr	5.4298	6.9288	5.0172	5.0349	5.8013	4.206	4.6903	6.5448	4.1613	4.487	4.9846	6.5913	5.0377	6.2044	4.7986	4.5668	4.788	4.5918
W	9.2512	8.9389	9.039	9.1352	8.8824	9.105	8.9033	9.4452	8.7995	8.7226	8.7051	9.0586	8.9653	8.7483	9.137	8.9788	8.3713	8.7975
Ne	3.45E+16	3.28E+16	3.33E+16	3.39E+16	3.25E+16	3.37E+16	3.26E+16	3.56E+16	3.20E+16	3.16E+16	3.15E+16	3.35E+16	3.29E+16	3.17E+16	3.39E+16	3.30E+16	2.97E+16	3.20E+16
T	0.782	0.8916	0.8008	0.7843	0.8047	0.7716	0.7783	0.7776	0.7708	0.7855	0.7748	0.7973	0.765	0.801	0.7745	0.7707	0.7795	0.771

ANEXO E

Equipos Adicionales

Para la preparación de las muestras se utilizaron los siguientes instrumentos adicionales al laboratorio de espectroscopía.

- Cedazo para cerámicas marca RETSCH tipo ASTM de 0.045 mm procedencia alemana. Figura 38 c.
- Prensa hidráulica marca CARVER de fabricación ecuatoriana. Figura 38 a.
- Horno para cerámicos marca CARBOLITE CF 1300. Tabla 26 y Figura 38 b
- Lámpara de Deuterio y Halógeno MINI D2 Mikropack de Ocean Optics. Figura 39.

Tabla 26.- Especificaciones del horno para cerámicos usado en la investigación.

tipo	temperatura Max	voltios	Fase	Hertz	watts	Amperios
1315	1300° C	220-240	1	50-60	2400	10

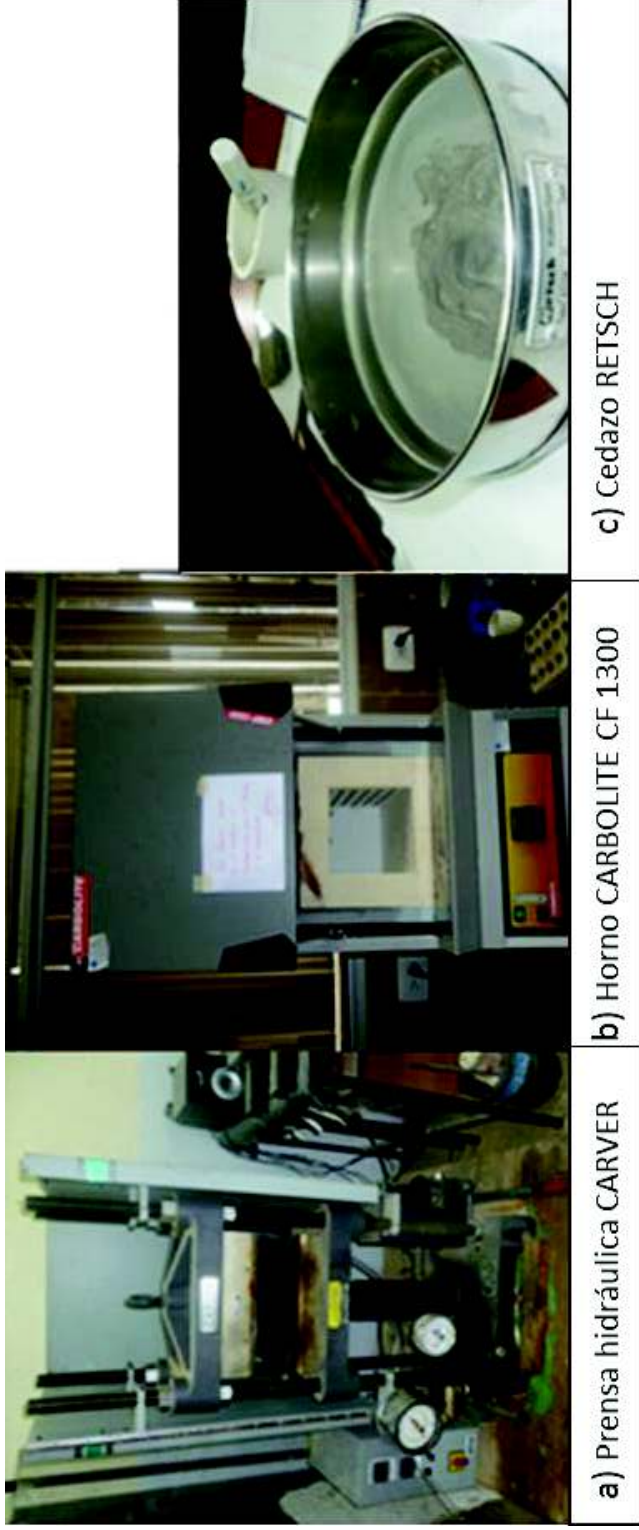


Figura 38.- Instrumentos usados en la preparación de las cenizas en la EPN.

En a) podemos apreciar la prensa hidráulica CARVER, en b) el horno donde fueron sinterizadas las muestras, y en c) el cedazo para cerámicos, con la ceniza mientras esta es tamizada.



Figura 39.- Lámpara de Calibración de Deuterio y Halógeno.

Se puede observar la lámpara de Deuterio y Halógeno que se usó en las mediciones con LIBS, para así obtener la eficiencia espectral de LIBS2000+.

Se utilizaron equipos del Laboratorio del Instituto Nacional de Patrimonio Cultural (INPC), los cuales se listan a continuación:

- Balanza digital marca Adventurer. Figura 40 a.
- Molino Micronizador RETSCH MM400, para la pulverización de materiales. Figura 40 c.
- Cilindros RETSCH, para el molido de las cenizas en el Micronizador. Figura 40 b.
- Dos bolas de Carburo de Tungsteno, para la pulverización. Figura 41 a.
- Compresor de aire Hitachi. Figura 41 b.
- Prensa Neumática RETSCH, modificada por Incolor para compactación. Figura 41 c.
- Troquel RETSCH. Figura 41 d.



Figura 40.- Equipos usados en el proceso de molido de las cenizas volcánicas en el INPC.

Se aprecian los equipos que fueron usados en el INPC: a) la balanza digital se usó para determinar el peso adecuado para llevar al Micronizador, b) los cilindros fueron empleados, para colocar la ceniza natural para ubicar en el Micronizador es un equipo el cual vibra a una frecuencia de 30 Hz por 10 minutos para pulverizar por completo las cenizas volcánicas.

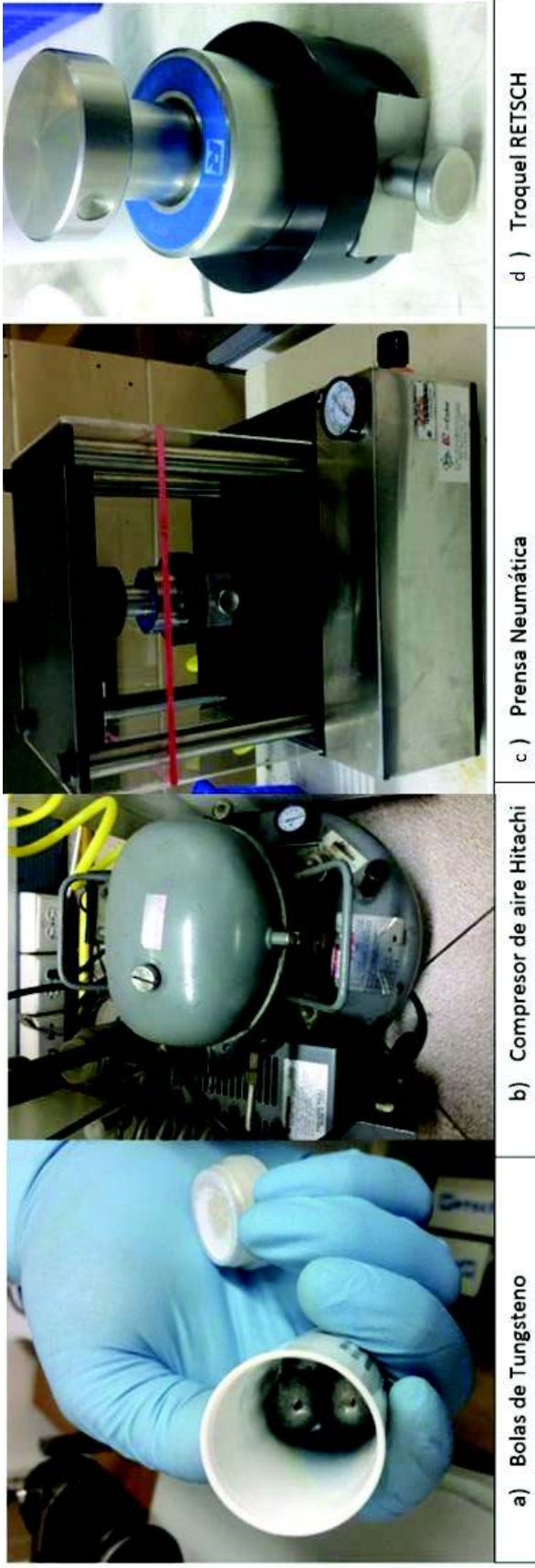


Figura 41.- Equipos usados en la elaboración de pastillas de cenizas volcánicas en el INPC.

En la figura se puede observar a) bolas de Tungsteno, usadas para la pulverización de las cenizas, en el Molino Micronizador. b) compresor de aire Hitachi, proporciona el aire a presión para la prensa neumática, c) Prensa Neumática que se utiliza para comprimir el polvo de las cenizas molidas y así convertirlas en pastillas. d) Troquel RETSCH. Instrumento donde se coloca el polvo de la ceniza para ser prensada.

ANEXO F

ESPECTRO DE LA MUESTRA EL MANZANO 1 DE ENERO 2008 TOMADO CON EL METODO 2 EN ATMOSFERA DE ARGON.

