

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS FÍSICOS EN LIBS Y SU EFECTO
EN LA CUANTIFICACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CATIONES
METÁLICOS DISUELTOS EN AGUA**

**PROYECTO DE TITULACIÓN O TESIS DE GRADO PREVIO A LA OBTENCIÓN
DE FÍSICO**

JUAN DIEGO JIJÓN VALDIVIESO

judijival@hotmail.com

Director: Dr. César Costa Vera, Ph.D.

cesar.costa@epn.edu.ec

Quito, diciembre 2011



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

CARRERA DE FÍSICA

ORDEN DE ENCUADERNACIÓN

De acuerdo con lo estipulado en el Art. 17 del instructivo para la Aplicación del Reglamento del Sistema de Estudios, dictado por la Comisión de Docencia y Bienestar Estudiantil el 9 de agosto del 2000, y una vez comprobado que se han realizado las correcciones, modificaciones y mas sugerencias realizadas por los miembros del Tribunal Examinador al informe del proyecto de titulación (ó tesis de grado) presentado por Juan Diego Jijón Valdivieso.

Se emite la presente orden de empastado, con fecha 23 de diciembre del 2011.

Para constancia firman los miembros del Tribunal Examinador:

| NOMBRE | FUNCIÓN | FIRMA |
|------------------------|----------------|--------------|
| Dr. César Costa Vera | Director | |
| Dr. Edy Ayala | Examinador | |
| Dr. Cristian Santacruz | Examinador | |

Dr. Eduardo Ávalos

DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS

DECLARACIÓN

Yo, Juan Diego Jijón Valdivieso, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

JUAN DIEGO JIJÓN VALDIVIESO

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Juan Diego Jijón Valdivieso, bajo mi supervisión.

Dr. César Costa Vera, Ph.D.

DIRECTOR

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a todas las personas que me brindaron el conocimiento y formación para que se haga posible este trabajo. De todos ellos deseo agradecer al Dr. César Costa por su apoyo sincero, como amigo y tutor, con él se han realizado trabajos muy importantes para mi vida profesional, además, le agradezco por toda la paciencia que me brindó en la elaboración de esta tesis.

Quiero agradecer a la Escuela Politécnica Nacional, por haberme instruido y llenado de conocimientos a lo largo de la carrera de Física, y un especial agradecimiento al Grupo de Espectroscopía Óptica del Departamento de Física, por dejarme usar todos los equipos con la mayor confianza hacia mi persona, por ellos realmente se pudo realizar todos los experimentos de este trabajo.

Un agradecimiento especial a todos mis amigos y compañeros, que compartieron su carrera y sus vidas a lo largo de estos años conmigo, y me supieron aclarar todas las dudas que se me presentaron, además de llenarme de importantes consejos que los llevo día a día de mi vida.

DEDICATORIA

A mis padres por haberme instruido y guiado en el camino de la vida que he escogido. Fueron un gran apoyo para mí en todo momento, además del ejemplo de honestidad, sencillez, bondad, y aprecio por la vida que me fue entregado desde que era un pollito.

A toda mi familia, incluyendo a Tinto, todos ellos fueron un soporte muy grande en la elaboración de este trabajo. En las largas noches que tuve que pasar estudiando, ellos fueron mi aliento para no decaer en ningún momento.

A todos mis amigos que estuvieron dándome ánimos, escuchándome, y riéndose junto a mí en el paso de mi vida, no olvido a ninguno en mi corazón, desde los que jugaban conmigo cuando era un niño, y con quienes compartía las cosas de mi vida últimamente.

A todas las chicas que me han inspirado y robado el corazón, pues en alguna parte de la elaboración de esta tesis deberían tener sus nombres y apellidos.

Diego

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

El presente trabajo ha sido elaborado en gran medida por Diego Jijón. En particular, los aportes concretos realizados se detallan a continuación.

El concepto del método que se introduce en este trabajo ha surgido como idea a partir del trabajo de Randall et al.[54], el mismo que se basa en un sustrato de grafito para hacer la cuantificación de la concentración de metales disueltos en agua. A partir de este trabajo se postuló la necesidad de analizar otros posibles sustratos potencialmente útiles. Esta propuesta se hizo por parte del director del trabajo.

El estudiante se ha encargado de realizar el diseño experimental y metodológico, así como de hacer la mayor parte de las mediciones sobre estos sustratos. La preparación de estos para la medición fue realizada también por el estudiante, lo que incluye la fabricación, limpieza y condicionamiento en todos los casos. Así mismo, la recolección y el análisis de los datos ha sido realizado en su totalidad por el estudiante.

La investigación teórica necesaria para comprender los fenómenos físicos que afectan la cuantificación de los metales disueltos en agua, según el método aquí elaborado así como desarrollos tendientes a comprender cuantitativamente estas influencias han sido realizados independientemente por el estudiante. Este trabajo ha sido correctamente referenciado en su contenido con bibliografía pertinente al estudio. La adquisición y análisis de los datos así como la construcción de arreglos experimentales especiales para hacer mediciones particulares, como las del fenómeno de auto-absorción, por ejemplo, han sido realizadas en su totalidad por el estudiante.

La discusión de los resultados en su totalidad ha sido realizada por el autor con la supervisión del Dr. César Costa Vera.

El manuscrito, los gráficos y las tablas en su mayoría fueron diseñados por el estudiante en los capítulos 2, 4 y 5. En el capítulo 2 se modificaron dos gráficos, los cuales fueron referenciados de los libros de los que se obtuvo.

Finalmente, los resultados obtenidos en este trabajo, se han presentado en tres conferencias internacionales, con la publicación de tres artículos, y el autor ha tenido la responsabilidad de preparar las contribuciones correspondientes. Estos artículos son:

D. Jijón and C. Costa (2011), "Pencil lead scratches on steel surfaces as a substrate for LIBS analysis of dissolved salts in liquids", *Journal of Physics: Conference Series*, 274: 1-9.

D. Jijón and C. Costa "Study of the dynamical behavior of the LIBS plasma under conditions of low atmospheric pressure" aprobado para ser publicado en SPIE (International society for optics and photonics), Volume Title: Fabrication, Design, and Instrumentation; and Information Acquisition, Processing, and Display.

D. Jijón and C. Costa, "Cuantificación de cationes metálicos en agua con LIBS por deposición sobre una superficie de acero rayada con lápiz HB", *Advances*, 2011, Vol. 3, No. 2, Pags. A14-A21.

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | |
|--|-----|
| LISTA DE FIGURAS | i |
| LISTA DE TABLAS | iv |
| RESUMEN | v |
| ABSTRACT | vii |
| | |
| 1 INTRODUCCIÓN GENERAL | 1 |
| 1.1 OBJETIVO GENERAL DEL TRABAJO..... | 3 |
| 1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DEL TRABAJO | 4 |
| 2 MARCO TEÓRICO | 5 |
| 2.1 INTRODUCCIÓN A LIBS | 5 |
| 2.2 FUNDAMENTOS DEL PLASMA DEL LIBS | 6 |
| 2.2.1 PLASMA | 6 |
| 2.2.2 IGNICIÓN DEL PLASMA | 7 |
| 2.2.3 PROCESO DE RADIACIÓN DEL PLASMA | 8 |
| 2.2.3.1 Proceso Bremssthalung Inverso..... | 9 |
| 2.2.3.2 Recombinación | 10 |
| 2.2.4 LÍNEAS ESPECTRALES Y PERFIL DE LÍNEA ESPECTRAL..... | 10 |
| 2.2.4.1 Ensanchamiento Doppler | 11 |
| 2.2.4.2 Ensanchamiento por colisiones y efecto Stark..... | 14 |
| 2.2.4.3 Combinación del perfil de línea Lorenziana y Gaussiana (Función de Voigt)... | 19 |
| 2.2.5 DETERMINACIÓN DE LAS DENSIDADES DE ELECTRONES A PARTIR DE LOS ANCHOS DE LÍNEAS ESPECTRALES | 20 |
| 2.2.6 ABLACIÓN LÁSER..... | 22 |
| 2.2.6.1 Parámetros importantes en ablación láser..... | 22 |
| 2.2.6.2 Fluencia mínima para la ablación | 23 |
| 2.2.6.3 Los efectos de duración del pulso láser de ablación | 25 |
| 2.2.7 OPACIDAD DEL PLASMA | 27 |
| 2.2.8 TEMPERATURA Y EQUILIBRIO TERMODINÁMICO | 30 |
| 2.2.9 RUPTURA DE LAS MOLÉCULAS INDUCIDA POR LÁSER..... | 32 |
| 2.2.9.1 Ruptura en gases | 33 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.2.9.2 | Ruptura en sólidos, aerosoles y líquidos..... | 34 |
| 2.2.10 | EFFECTO DEL TAMAÑO DE PEQUEÑAS PARTÍCULAS EN LA GENERACIÓN DE PLASMAS | 35 |
| 2.2.11 | EL EFECTO MATRIZ..... | 36 |
| 3 | ASPECTOS ANALÍTICOS DE LIBS | 38 |
| 3.1 | INTRODUCCIÓN..... | 38 |
| 3.2 | IDENTIFICACIÓN ESPECTRAL DE ELEMENTOS: ANÁLISIS CUALITATIVO Y FINGERPRINTING | 38 |
| 3.2.1 | LÍNEAS ESPECTRALES Y LA IDENTIFICACIÓN ELEMENTAL | 39 |
| 3.2.2 | INTENSIDAD Y ÁREAS DE PICOS. SIGNIFICADO ANALÍTICO..... | 41 |
| 3.3 | ASPECTOS SEMI-CUANTITATIVOS DE LIBS | 42 |
| 3.3.1 | HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS USADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN..... | 42 |
| 3.4 | ASPECTOS INSTRUMENTALES | 43 |
| 3.4.1 | EL LASER..... | 44 |
| 3.4.2 | ENFOQUE Y RECOLECCIÓN DE LUZ | 44 |
| 3.4.3 | ESPECTRÓMETRO | 45 |
| 3.4.4 | SINCRONIZACIÓN DEL LÁSER Y EL ESPECTRÓMETRO | 45 |
| 3.4.5 | RANGO DINÁMICO DEL ESPECTRÓMETRO LIBS | 46 |
| 3.5 | CURVAS DE CALIBRACIÓN | 47 |
| 3.5.1 | LINEALIDAD..... | 47 |
| 3.5.2 | SENSITIVIDAD | 48 |
| 3.5.3 | LÍMITE DE DETECCIÓN..... | 48 |
| 4 | MÉTODO EXPERIMENTAL | 49 |
| 4.1 | INSTRUMENTACIÓN..... | 49 |
| 4.2 | MATERIALES Y MÉTODOS..... | 50 |
| 4.2.1 | SELECCIÓN DE SUBSTRATOS | 50 |
| 4.2.2 | PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS | 52 |
| 4.2.2.1 | Compactación del carbón activado | 52 |
| 4.2.2.2 | Limpieza de sustratos..... | 53 |
| 4.2.3 | PREPARACIÓN DE MUESTRAS..... | 53 |
| 4.2.3.1 | Sales y disoluciones | 53 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.2.3.2 | Depósitos..... | 54 |
| 4.2.4 | PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN | 54 |
| 4.2.5 | MEDICIONES EN EL PLASMA | 55 |
| 4.2.5.1 | Caracterización de la Auto-absorción | 56 |
| 4.2.5.2 | Sonda de Langmuir | 57 |
| 5 | RESULTADOS Y DISCUSIONES | 59 |
| 5.1 | RESULTADOS SOBRE LA SELECCIÓN DE SUBSTRATOS..... | 60 |
| 5.2 | CARACTERÍSTICAS ESPECTRALES..... | 66 |
| 5.2.1 | PICOS ELEGIDOS POR ELEMENTO | 66 |
| 5.2.2 | BACKGROUND O FONDO ESPECTRAL DE LOS SUBSTRATOS | 68 |
| 5.2.3 | COMPARACIÓN DE ANÁLISIS ENTRE ÁREAS E INTENSIDAD | 69 |
| 5.2.4 | CURVAS DE CALIBRACIÓN | 70 |
| 5.2.5 | ELIMINACIÓN DE OUTLIERS | 73 |
| 5.2.5.1 | Ejemplo: tratamiento de Outliers para el estroncio..... | 74 |
| 5.2.6 | CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA Li, Rb, Sr, y Ba | 78 |
| 5.3 | CARACTERIZACIÓN DEL PLASMA Y EL EFECTO DE SUS PROPIEDADES SOBRE LA CUANTIFICACIÓN..... | 80 |
| 5.3.1 | DECAIMIENTO DEL PLASMA | 80 |
| 5.3.2 | AUTO-ABSORCIÓN Y SU EFECTO EN LA CUANTIFICACIÓN..... | 84 |
| 5.4 | APLICACIÓN DEL MÉTODO PARA EL ARSÉNICO DISUELTO EN AGUA 87 | |
| 6 | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 90 |
| 6.1 | CONCLUSIONES..... | 90 |
| 6.2 | RECOMENDACIONES PARA EL TRABAJO FUTURO..... | 92 |
| | REFERENCIAS | 94 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Transiciones en un átomo o ión, desde la izquierda se muestra las transiciones entre estados ligados, libre-ligado, libre-libre, ionización del estado base, ionización del estado excitado. Aquí, E_i es la energía de ionización del átomo y las demás corresponden a los diferentes niveles atómicos. | 8 |
| Figura 2 - Radiación por frenado producto de una colisión de un electrón libre con energía inicial E_i con un ión o átomo, E_f es la energía final del electrón. | 9 |
| Figura 3 - Captura de un electrón en el interior de un ión, el ión sobrepuesto una x es el excitado. | 10 |
| Figura 4 - Radiación emitida en la dirección de movimiento del desplazamiento Doppler. (Adaptado de Measures, 1992. Pág 98). | 11 |
| Figura 5 - Función del perfil de línea Gaussiana, y su ancho Doppler. | 13 |
| Figura 6 - Función del perfil de línea Lorenziana, con su máximo en $\frac{\tau}{\pi}$, y su ancho de dispersión está dado por $\frac{1}{\tau}$ | 18 |
| Figura 8 - Fluencia mínima para crear vaporización con respecto a la duración de un pulso láser. Los datos para un láser Nd:YAG de 10 ns de duración de su pulso láser fueron adaptados a la ecuación [2.34]. Como se puede apreciar, a medida que la duración pulso láser es más pequeña, la fluencia necesaria para producir vaporización será cada vez mayor, como para duraciones del pulso láser en fs, para una misma energía de incidencia en un punto de enfoque fijo sobre la muestra. | 26 |
| Figura 9 - Efecto de la duración del pulso de ablación sobre la forma de los cráteres formados. Adaptado de Cremers et al.[13] pág. 45. | 27 |
| Figura 10 - En este espectro los picos del Potasio muestran evidencia de auto-absorción en la indentación que se observa en el centro de la línea espectral, como se explica en el texto. Se usaron espejos para reflejar la luz emitida a través del plasma. El montaje experimental usado para adquirir este espectro se explica en el Capítulo 4. | 30 |

| | |
|--|----|
| Figura 11 - Ilustración del experimento con la sonda de Langmuir, note que la sonda está en el interior del plasma, ϕ_i es el voltaje inducido en ella por el plasma que se sigue en el osciloscopio. | 32 |
| Figura 12 - Diagrama del retardo del láser | 46 |
| Figura 13 – Equipo LIBS usado en el laboratorio. | 50 |
| Figura 14 – Substratos ejemplares comparados con la técnica LIBS..... | 51 |
| Figura 15 – Depósito de una solución saturada de CsCl en agua desionizada para el experimento de auto-absorción..... | 56 |
| Figura 16 – Esquema experimental para el experimento de auto-absorción..... | 57 |
| Figura 17 – Esquema experimental de la sonda de Langmuir..... | 58 |
| Figura 18 – Espectro promediado de 4 disparos del láser de BaCl ₂ , con 62.5 mJ de intensidad del láser; se resaltan tres picos principales de Ba de la sal. | 59 |
| Figura 19 – Picos de Ba del espectro de la Figura 18..... | 60 |
| Figura 20 – Área pico en 640.83 nm analizado del Sr vs la concentración de cada uno, es evidente la no linealidad para el substrato de una pastilla compactada de carbón activado. | 61 |
| Figura 21 – Intensidad del pico de Sr en 707.032 nm para los 5 diferentes substratos analizados. | 64 |
| Figura 22 – Espectro normalizado para el pico de Sr en 707.032 nm con relación a los demás substratos..... | 65 |
| Figura 23 – Comparación entre las diferentes pastillas de carbón activado compactado. Las pastillas #9 y #6 que corresponden a las de mayor presión tienen una señal LIBS muy similar y de mayor intensidad con respecto a las demás pastillas, y así para las pastillas de menor presión #1 y #2 tienen menor intensidad en la señal LIBS. Los números de pastilla indicados aquí, #1, #2, etc., corresponden a aquellos reportados en la Tabla 2. | 66 |
| Figura 24 – Efecto del ruido de fondo (el área oscura) en la cuantificación del catión de Sr para una sal de Sr(NO ₃) ₂ (línea continua roja), debido a la composición química de la oblea de silicio. Las áreas en negro debajo de las líneas espectrales incrementan la intensidad de las mismas y condicionan la cuantificación. | 68 |
| Figura 25 – Comparación de análisis entre área y altura, analizados en la superficie de acero rayado con lápiz HB para la sal de Sr(NO ₃) ₂ | 69 |

| | |
|---|----|
| Figura 26 – Curvas de calibración obtenidas utilizando el método de remoción de outliers para a) el litio (R= 0,80, P= 10,59), b) el rubidio (R=0,88, P=3,88), c) el estroncio (R= 0,947, P= 7,51) y, d) el bario (R= 0,86, P= 10,60). R es el coeficiente de correlación y P es la pendiente de la curva. | 70 |
| Figura 27 – Representación de la diversidad de tamaños de cristales producida por la deposición y secado subsecuente de la solución salina en el sustrato. Cada sustrato producirá tamaños y distribuciones de tamaños diferentes según sus propiedades superficiales. | 73 |
| Figura 28 – Curva de calibración para el $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ para el pico 2 (670,79 nm), resaltado los outliers de la curva. | 75 |
| Figura 29 - Curvas de calibración obtenidas utilizando el método de remoción de outliers para a) el litio (R= 0.979, P= 9.574), b) el rubidio (R= 0.961, P= 3.924), c) el estroncio (R= 0.95, P= 6.084) y, d) el Bario (R= 0.90, P= 12.935). | 79 |
| Figura 30 – Señal obtenida de la sonda de Langmuir para una muestra de acero. El plasma decae en un tiempo de aproximadamente 160 micro segundos. | 82 |
| Figura 31 – Temperatura de los electrones en el plasma LIBS para la muestra de acero, de amarillo se muestra la ignición del plasma y de verde su decaimiento. | 83 |
| Figura 32 – Auto-absorción en el pico de 850.11 nm para el Cs. | 85 |
| Figura 33 - Auto-absorción en los picos de K (766.49 y 769.9 nm) para una concentración. | 86 |
| Figura 34 – Curva de calibración para el arsénico en el rango de concentraciones de 6 a 200 ppm (R=0,979, P=0,225). | 87 |
| Figura 35 – Curva de calibración para el As en el rango de concentraciones de 6 a 1000 ppm, donde se puede ver los efectos de la auto-absorción (R=0,993). | 88 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1 - Energías de ionización menores a 6 eV (izquierda), y mayores a 10 eV (derecha), de los elementos más representativos observados mediante LIBS..... | 40 |
| Tabla 2 - Pastillas compactadas en el laboratorio..... | 52 |
| Tabla 3 - Resultados obtenidos al analizar los diferentes substratos con los diferentes criterios de selección de sensibilidad y linealidad (R: coeficiente de correlación, A: Intensidad de la señal LIBS dividido para el background definido para la menor concentración (sensibilidad a bajas concentraciones), λ : longitud de onda). | 63 |
| Tabla 4 - Selección de picos analizados en el estudio de los substratos, en primera instancia fueron los que presentaron mayor sensibilidad. | 66 |
| Tabla 5 - Longitudes de onda de los picos analizados en la caracterización de los cationes de las sales analizadas, en nm..... | 67 |
| Tabla 6 – Coeficientes de correlación de los picos de las 4 últimas sales analizadas. | 71 |
| Tabla 7 - Promedios de los picos de Sr y resaltados los outliers mostrados en el gráfico anterior..... | 75 |
| Tabla 8 - Áreas 3ppm y 5ppm del estroncio..... | 76 |
| Tabla 9 - Áreas 15ppm y 25ppm del estroncio..... | 76 |
| Tabla 10 - Tabla final del análisis para sus respectivas regresiones. | 77 |
| Tabla 11 - Comparación entre los diferentes análisis para la curva de calibración del Sr en la sal de Sr(NO ₃) ₂ | 77 |

RESUMEN

En este trabajo se introduce la aplicación de LIBS (Laser-induced Breakdown Spectroscopy) junto con un substrato rayado con lápiz HB para el análisis cuantitativo de sales disueltas en líquidos provistas como un método analítico muy eficiente y sensitivo. Para esto, se han comparado cinco substratos sobre los cuales se dejaron secar soluciones en agua de sales, cuyos depósitos se analizaron posteriormente con LIBS. Las superficies fueron una oblea de silicio, grafito, policarbonato, carbón activado compactado, y una superficie de acero rayada con lápiz HB. Las comparaciones se basaron en parámetros analíticos tales como sensibilidad y linealidad. Se encontró que de éstas, las superficies de grafito y la de acero rayado con lápiz HB dieron los mejores resultados. Este último substrato constituyó una solución económica y sensitiva para afrontar el problema. Para esta comparación se midieron los cationes de 10 sales en total, de las cuales únicamente el nitrato de estroncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, sulfato de litio, LiSO_4 , cloruro de rubidio, RbCl , y cloruro de bario, BaCl , fueron usados para la evaluación final. Las concentraciones usadas para este último caso con el substrato de lápiz HB estuvieron en el rango de 1 a 100 *ppm*. La concentración de la sal (catión) en la solución se hizo corresponder con áreas de picos específicos para cada átomo. Se desarrolló un método para la selección automática de picos y la eliminación de outliers, el mismo que compara los resultados para una concentración dada con los promedios de las concentraciones superior e inferior inmediatas. La hipótesis del método es que permite promediar únicamente los espectros producidos por cristales de tamaño intermedio de los depósitos dejados por el secado del líquido, mientras que deja de lado los espectros de cristales muy grandes o muy pequeños que afectan al promedio. Este método de selección de espectros produce una mejor linealidad y errores más pequeños lo que a su vez permite tener coeficientes de correlación más cercanos a uno, en este estudio estos coeficientes mejoraron sustancialmente hasta 0.98.

Se introdujo un arreglo experimental hecho a base de espejos para estudiar el fenómeno de la auto-absorción, demostrando así, que este fenómeno modifica la linealidad de la intensidad y el área de los picos correspondientes cuando se tienen concentraciones elevadas de un catión dado. Esto pudo ser observado en los espectros de los picos de Cs y K saturados, comparados con y sin espejos del arreglo, donde la intensidad de los mismos disminuía al estar presente los espejos. Esto es debido a la existencia de átomos neutros en las capas más externas del plasma LIBS capaces de reabsorber los fotones emitidos de la misma especie con una alta probabilidad.

Por último, la metodología propuesta en este trabajo se aplicó para el arsénico y el cromo disueltos en agua con concentraciones de hasta 1000 *ppm*. De lo cual, el arsénico respondió al método, obteniendo una curva de calibración con características no-lineales. Esta curva pudo ser ajustada a una exponencial decreciente, con un coeficiente de correlación del 0.993. El límite de detección calculado para el arsénico disuelto en agua con esta metodología fue de 3.2 *ppm*, el cual comparado con los 400 *ppm* reportado en estudios anteriores es muy satisfactorio. Por otro lado, el cromo presentó la primera limitación del método, debido a que el método no permite estudiar cationes que sean parte del sustrato. Las señales obtenidas para los picos del cromo por parte del sustrato fueron difíciles de diferenciar de la muestra líquida, pues tanto el sustrato como la muestra analizada contienen el elemento.

Los resultados de este trabajo demuestran el poder analítico de esta tecnología para aplicaciones al medio ambiente o aplicaciones industriales.

Palabras clave: LIBS, cuantificación LIBS, análisis de líquidos, análisis cuantitativo.

ABSTRACT

The use of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) together with a pencil lead substrate for the quantitative analysis of salts dissolved in liquids provides is introduced as a very efficient and sensitive analytical method. In this work we have compared five substrates over which aqueous solutions of salts were left to dry, and then submitted for analysis with LIBS. These were silicon wafer, graphite, polycarbonate, compacted activated carbon, and a stainless steel surface scratched with HB pencil. The comparison was based in analytical parameters such as the sensitivity and linearity of each substrate. We found that from these, the surfaces of graphite and a steel surface scratched with pencil HB gave the best results. The last substrate is introduced for LIBS analysis for the first time at the best of our knowledge and provides an economical and sensitive solution for this problem. For this comparison we measured the cations of ten salts in total, of which only strontium nitrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, lithium sulphate, LiSO_4 , rubidium chloride, RbCl , and barium chloride, BaCl , were used for a final assessment. The concentrations investigated in this last case were found over the range 1 to 100 $\mu\text{g/L}$ for the HB substrate. The concentration of the salt (cation) in the solution was made to correspond to the areas of specific peaks for each corresponding atom. The correlation was linear but the brute averages often had high errors due to extensive fluctuation in the intensity of the spectra, typical from LIBS. In this work, a method for automatic spectra picking and outlier dismissal is also introduced which compares the results for a given concentration with those of the average from the lower and higher concentrations. The hypothesis of this method is that it permits averaging only spectra produced by medium size crystals in the deposit left by the drying of the liquid, leaving aside those coming from too big or too small crystals that affect the average. This spectra selection method produces better linearity and much smaller errors that translate into correlation coefficients closer to 1, in this work these correlations index were found until 0.98.

We introduced an experimental setup with mirrors to study the self-absorption effect, showing in this work the lost of linearity in the peak areas at high concentrations. We observed an indentation in the center of the Cs and K peaks, and the lost of signal LIBS of the spectrum of each peak analyzed with mirrors. We attribute the lost of signal LIBS in self-absorption due to the re-absorption of photons emitted by the cool atoms from the out layers of the plasma LIBS.

In the last part of this work, we used the methodology introduced to applied to arsenic and chromo dissolved in water, as a real application for concentrations until 1000 *ppm*. Thus obtaining a calibration curve for arsenic in water with non-linear characteristics. The curve was fitted to an exponential decay with 0.993 of correlation index. The detections limit calculated for the arsenic in water was 3.2 *ppm*, and this result is very satisfactory compared with the 400 *ppm* reported on literature. In the other hand, the chromo solution present the first limitation for the method introduced, because the method not allow study cations present in the substrate and in the solution. The signal LIBS obtained for the chromo solution was difficult to find differences between, the cation in the substrate and in the solution.

The results in this work demonstrate the analytical power of this technology for analytical applications in environmental or industrial applications.

Keywords: LIBS, quantitative analysis, LIBS quantification, liquid analysis

1 INTRODUCCIÓN GENERAL

El presente trabajo introduce un método de cuantificación de cationes disueltos en agua mediante LIBS (Laser-induced Breakdown Spectroscopy), o espectroscopía de chispa inducida por láser. El desarrollo, implementación y prueba del método se ha realizado eligiendo, primeramente, un sustrato analítico adecuado, donde se puede dejar secar el líquido para proceder a la medición. En segundo lugar un método estadístico apropiado se usó para analizar los datos y construir las curvas de calibración, y finalmente, se ha hecho una primera aproximación para el estudio de los procesos físicos que afectan a la cuantificación de estos cationes con LIBS. El trabajo fue elaborado en el laboratorio de Espectroscopía Óptica del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional, ubicado en la ciudad de Quito. El método consiste en depositar pequeñas cantidades de la solución conteniendo las sales en un sustrato analítico adecuado, dejar secar y provocar la señal LIBS con el impacto del láser sobre los depósitos cristalinos resultantes del secado. La hipótesis de trabajo es que el promedio de la intensidad de la señal espectral resultante es proporcional a la concentración inicial del catión en el líquido.

LIBS es una técnica analítica que usa la información espectral presente en la chispa que se produce cuando un láser de suficientemente alta energía se concentra sobre una superficie determinada. LIBS permite hacer la determinación de la composición elemental de la superficie con gran rapidez y sensibilidad, sin necesidad de hacer preparaciones especiales de las muestras. Estas a su vez, pueden estar prácticamente en estado sólido, líquido o gaseoso.[11] En este sentido LIBS es una técnica cualitativa excepcional.

Por otro lado, la cuantificación de las concentraciones absolutas y relativas de las componentes de una muestra mediante LIBS es complicada y a pesar de que existe un gran interés en aplicaciones industriales, tecnológicas, y de otros tipos, no existen muchos trabajos sobre este tema. La complicación se debe a que

algunos de los procesos físicos que provocan la creación de la chispa característica de LIBS debida al impacto de un pulso láser de suficiente energía sobre una superficie dada, son de naturaleza no lineal y estocástica.[13]

La versatilidad del análisis en LIBS es muy grande, ya que nos proporciona la información con un solo pulso láser de los componentes de cualquier muestra en general. El desarrollo de métodos para la aplicación de esta técnica en nuestro medio tiene enorme potencial y por ello la importancia de este trabajo realizado por primera vez en Ecuador.

La cuantificación desde un punto de vista práctico consiste en la construcción de curvas de calibración concentración vs. Intensidad de señal. Para los cationes de 10 sales estudiadas aquí, se tuvo que inicialmente determinar los picos espectrales adecuados para las especies químicas correspondientes. La necesidad de tener un alto índice de correlación y de linealidad en las curvas de calibración es de central interés a este tema. Para estudiar este problema, se determinaron las causas que afectan directamente en la cuantificación de los depósitos de las sales sobre los sustratos analizados, como son: el tamaño de los cristales de los depósitos y el fenómeno de la auto-absorción en el plasma LIBS.

Adicionalmente, los resultados permitieron determinar el mejor sustrato analítico mediante una comparación de las curvas de calibración basada en la linealidad, y la sensibilidad que presentaron. Los sustratos estudiados aquí son: 1) superficies de carbón activado compactado, 2) la superficie de policarbonato, 3) una superficie de grafito, 4) la superficie de una oblea de silicio, y 5) una superficie de acero cubierta mediante el rayado con un lápiz de grafito.

El estudio del efecto de la auto-absorción en los picos del cesio y del potasio permitieron apreciar una disminución en la señal LIBS, esto se lo pudo apreciar como una indentación en el centro del pico. Además el tamaño de partícula fue

atribuido en este trabajo a la desviación estándar de los datos promediados para su análisis. Estos parámetros afectaron a la curva de calibración, por lo que el análisis de los datos requirió del desarrollo de un método estadístico adecuado en el que se hace énfasis en el tratamiento de outliers.

Luego de realizar este trabajo se encontró que los mejores substratos para analizar los cationes disueltos en agua son las superficies de grafito y la superficie de acero rayado con lápiz HB. Este último ha sido introducido por primera vez en LIBS. También se concluye que el tratamiento de outliers introducido en este trabajo para todos los cationes analizados introduce mejoras sustanciales en la calidad analítica de las curvas de calibración. Después de aplicar dicho método, todas las curvas tuvieron índices de correlación superiores a 0.9, llegándose en algunos casos a valores de hasta 0.98.

Este documento se encuentra organizado de la siguiente manera. El capítulo 1 consta de una introducción general. En el capítulo 2 se describen los procesos físicos que se provocan el plasma en LIBS, además de los parámetros que juegan en su evolución temporal. El capítulo 3 describe todos los aspectos analíticos que son usados en este trabajo, relevantes al tema de cuantificación. En el capítulo 4 se describe la metodología experimental, los equipos usados en el laboratorio y los procesos de medición y análisis. En el capítulo 5 se discuten los resultados obtenidos y se explica el tratamiento de outliers aplicado a las curvas de calibración tomando en cuenta los procesos que afectan la cuantificación. En el capítulo 6 se detallan las conclusiones generales del trabajo, adicionalmente, se redactó unas recomendaciones para un posible trabajo futuro que podría complementar este trabajo.

1.1 OBJETIVO GENERAL DEL TRABAJO

Estudiar los procesos físicos subyacentes a Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) y la problemática analítica de la espectroscopia de emisión

para desarrollar un método de cuantificación de cationes metálicos disueltos en agua a bajas concentraciones mediante depósitos en una superficie adecuada.

1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DEL TRABAJO

- Investigar los procesos físicos en LIBS que afectan la cuantificación; en particular, se estudiará el efecto matriz sobre la composición del plasma y la luz emitida por éste, el efecto de la superficie y el fenómeno de auto-absorción para LIBS en sólidos y líquidos.
- Definir los parámetros analíticos (sensitividad, linealidad, límite de detección, rango dinámico, etc.) más importantes para realizar la cuantificación de cationes metálicos disueltos en agua y establecer la manera de cuantificarlos.
- Definir y comparar diferentes tipos de superficies con potencial analítico para hacer depósitos de las soluciones sobre las cuales se aplicará LIBS para medir la concentración de cationes en los cristales depositados en las superficies.
- Definir los parámetros espectrales fundamentales para el método analítico, en particular, la identificación de las líneas espectrales características de los metales en estudio, y la cuantificación del área y/o la intensidad de los picos correspondientes.
- Establecer curvas de calibración para la cuantificación de los cationes a analizar usando criterios estadísticos apropiados.
- Evaluar el rendimiento del método desarrollado, sus alcances y limitaciones, y estimar el error y sus fuentes.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 INTRODUCCIÓN A LIBS

Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), o espectroscopía de ruptura o chispa inducida por láser, es una técnica que permite realizar análisis elementales cualitativos y hasta cuantitativos, en algunos casos, de sustancias sólidas, líquidas y gaseosas. La información que provee esta técnica es la identidad de los átomos presentes y la concentración de estos en un compuesto. Esta técnica es compatible con procedimientos de limpieza con láseres de superficies como vidrios, metales, piezas ópticas, y muchas más. Para esto debe notarse que esta herramienta trabaja de una forma superficial y es por lo tanto, muy buena detectando la basura o suciedad que queda del ambiente sobre un objeto. En estos campos se han realizado muchos estudios sobre esta aplicación con resultados muy prometedores.[1-4] La técnica usa un pulso láser de unos pocos nanosegundos y de gran intensidad, que se enfoca sobre la muestra que se quiera analizar, produciendo así un plasma caliente y muy luminoso, el cual da la información de las líneas espectrales de emisión características de las especies atómicas presentes en un compuesto.[5-10]

En este capítulo se revisan los fenómenos físicos fundamentales relacionados con el plasma LIBS, su evolución temporal y su modelación, así como el efecto de los procesos físicos sobre la forma de los perfiles de las líneas espectrales en LIBS. Además, se discute brevemente el fenómeno más general de la ablación láser necesario para dar cuenta de la cantidad de material que se muestrea en un experimento típico. Finalmente, se discuten las características ópticas del plasma importantes para caracterizar la emisión de luz por parte del mismo y las condiciones físicas que afectan la relación entre la intensidad de las líneas espectrales y la concentración de las especies químicas responsables de esa emisión de luz. En particular, se discute la opacidad del plasma y la absorción de

esta luz en el mismo plasma (auto-absorción), y su influencia sobre el uso analítico de LIBS para realizar cuantificación de estas concentraciones.

2.2 FUNDAMENTOS DEL PLASMA DEL LIBS

2.2.1 PLASMA

Una buena referencia para un estudio del plasma producido por láser son los trabajos publicados por los autores Radziemski y Cremers, Schechter, y Bulatov, material que se usará como referencia para esta parte del documento, y del que haremos un resumen adecuado en lo que sigue.[11-13]

Un plasma se puede definir como una mezcla de átomos neutros, iones y electrones libres. El plasma se caracteriza por una gran variedad de parámetros, de los cuales el más básico es el grado de ionización. El grado de ionización es la proporción que existe entre electrones con respecto a las otras especies. En base a este parámetro, se puede caracterizar al plasma como débil o fuerte de la siguiente forma:

- Un plasma débilmente ionizado se caracteriza por que la proporción de electrones con respecto a las otras especies es menor que el 10%.
- Un plasma altamente ionizado tiene más átomos que han sido despojados de sus electrones, con lo que se tiene una proporción mayor de electrones con respecto a los átomos e iones.

El plasma del LIBS cae típicamente en la categoría de un plasma débilmente ionizado. Normalmente las intensidades y la energía con la que se trabaja en LIBS producen electrones libres en proporciones menores al 10% con respecto a las otras especies. Esto es básico para LIBS porque la emisión de líneas

características se da en los átomos neutralizados en el plasma, lo que ocurre más fácilmente bajo condiciones de ionización débil.[11]

2.2.2 IGNICIÓN DEL PLASMA

Por ignición del plasma entendemos al proceso en el cual comienza la generación del plasma. En esta sección se estudiará los procesos necesarios en la ignición de un plasma LIBS.

La información morfológica del plasma está relacionada directamente con su dinámica. Se puede considerar que el mecanismo de ruptura molecular involucra tres procesos consecutivos:

- Absorción multifotónica, lo que lleva a la ionización y producción de electrones libres
- Una absorción continua no resonante de la radiación del láser por esos electrones libres y las cargas del plasma (Proceso inverso Bremsstrahlung)
- Las colisiones de electrones que incrementan la ionización del gas y la generación de electrones secundarios.

La tercera etapa se da por el incremento en la densidad de electrones, el calentamiento y expansión del gas, provocadas inicialmente por las dos etapas primeras. Así mismo, el calentamiento continuo del plasma por el láser, resulta de la expansión y crecimiento del plasma hacia el láser.

El fondo continuo incoherente de luz del plasma, que es el más importante en los instantes iniciales de su evolución, se debe principalmente a los eventos bremsstrahlung y de recombinación de electrones con los iones presentes. Esta radiación no conlleva información analítica de interés en general.[11]

2.2.3 PROCESO DE RADIACIÓN DEL PLASMA

Los procesos de radiación en el plasma están dados por las diferentes transiciones electrónicas, las cuales emiten fotones de luz que van a ser la radiación característica del plasma. Toda esta radiación estará en el rango visible y rango ultravioleta del espectro electromagnético. Entre los diferentes procesos físicos que involucran una radiación lumínica son la mencionada recombinación y los procesos de des-excitación de los iones y átomos.[15, 16]

Un diagrama de las transiciones posibles para un átomo en el interior del plasma se encuentra en la Figura 1, en donde los saltos energéticos entre los niveles disponibles pueden deberse a un número de procesos, como el bremsstrahlung o la recombinación.

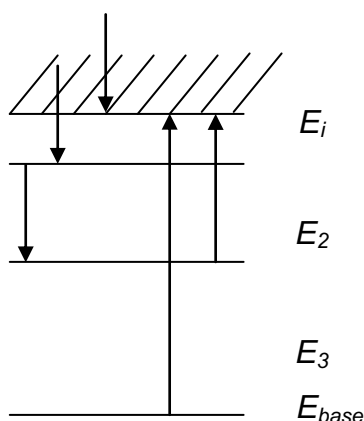


Figura 1 - Transiciones en un átomo o ión, desde la izquierda se muestra las transiciones entre estados ligados, libre-ligado, libre-libre, ionización del estado base, ionización del estado excitado. Aquí, E_i es la energía de ionización del átomo y las demás corresponden a los diferentes niveles atómicos.

La radiación en la ignición del plasma corresponde a una fuerte luz blanca que es descrita por el perfil de radiación del cuerpo negro. Por otro lado, en un plasma LIBS, la emisión de las líneas espectrales de los átomos se produce unos pocos microsegundos después de haberse iniciado el plasma. En un plasma LIBS, normalmente este tiempo está en el rango de 1 a 2 μs . [17, 18]

2.2.3.1 Proceso Bremsstrahlung Inverso

En el proceso bremsstrahlung, los fotones son emitidos por electrones desacelerados en el entorno de un ión. En los procesos que involucran tres partículas, como en el plasma (iones, átomos y electrones libres), la mayor probabilidad de producción de este fenómeno la tienen los electrones libres. Esto se debe a que la sección eficaz de este proceso depende del inverso al cuadrado de la masa en reposo de la partícula incidente, con lo cual se puede descartar a los iones y átomos en la producción de este tipo de radiación. Al proceso en el cual los átomos son despojados de los electrones y estos son acelerados por el efecto de los fotones del láser se lo llama proceso bremsstrahlung inverso, [14] esto es posible debido a que los electrones están ligados a un campo eléctrico fuerte en el plasma. La Figura 2 ilustra a los electrones frenados en presencia de un átomo o ión.

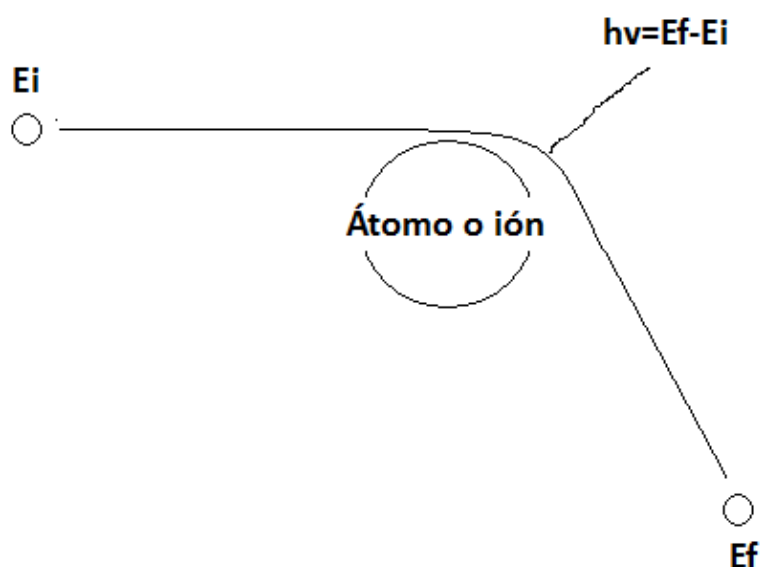


Figura 2 - Radiación por frenado producto de una colisión de un electrón libre con energía inicial E_i con un ión o átomo, E_f es la energía final del electrón.

2.2.3.2 Recombinación

La recombinación ocurre cuando un electrón libre es capturado por un ión en un determinado nivel de energía atómico, lo cual da un exceso de energía que puede devolverse en forma de un fotón (ver Figura 3).

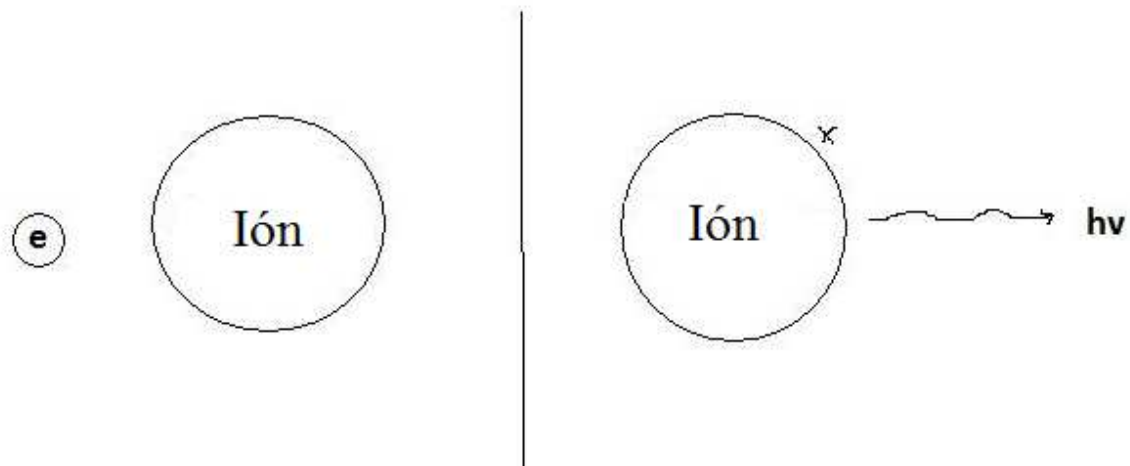


Figura 3 - Captura de un electrón en el interior de un ión, el ión sobrepuesto una x es el excitado.

2.2.4 LÍNEAS ESPECTRALES Y PERFIL DE LÍNEA ESPECTRAL

Los principales procesos que afectan la forma e intensidad de las líneas espectrales en un plasma tenue son el efecto de la temperatura y la presión, que provocan el corrimiento Doppler; así mismo, las colisiones entre las partículas provocan desplazamiento Stark de las líneas y deben ser consideradas en el análisis. Por esta razón, el estudio del perfil de las líneas, permite a su vez, estudiar o caracterizar las propiedades del plasma. Así por ejemplo, los anchos de línea están relacionados con la temperatura del plasma y la densidad de electrones. El perfil de línea y el corrimiento pueden ser usados como un diagnóstico para evaluar el mecanismo principal de ensanchamiento.[19-29] Un estudio de los ensanchamientos que se centra en el corrimiento Doppler y el desplazamiento Stark se presenta en el trabajo de Measures de 1992, y constituye la base de la descripción que sigue en esta sección.[30]

2.2.4.1 Ensanchamiento Doppler

Los perfiles de líneas espectrales están determinados por el mecanismo dominante de ensanchamiento. Uno de los principales mecanismos corresponde al ensanchamiento Doppler, debido al movimiento relativo de los átomos emisores dentro del plasma. Un proceso Doppler puro debería dar como resultado en un perfil de línea gaussiana como se explica a continuación.

Si la velocidad de radiación de una molécula tiene una componente u_x a lo largo de la línea de observación, entonces la frecuencia observada ω estará desplazada a la frecuencia relativa inicial ω_0 .

$$\omega = \omega_0 \left(1 \pm \frac{u_x}{c} \right) \quad [2.1]$$

Donde c es la velocidad de la luz. El signo de la ecuación depende del observador. Si el emisor se mueve hacia el observador, entonces se aplica el signo positivo, y si este está en dirección contraria al observador, se aplica el signo negativo, ver Figura 4.

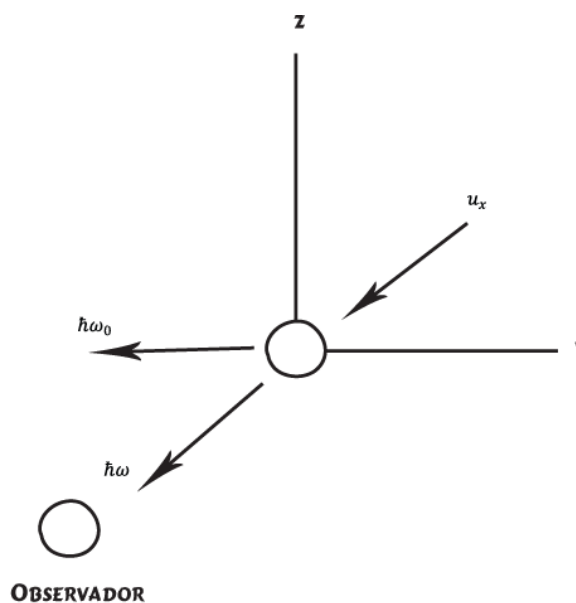


Figura 4 - Radiación emitida en la dirección de movimiento del desplazamiento Doppler. (Adaptado de Measures, 1992. Pág 98).

Si las partículas que emiten luz tienen una distribución de velocidades de Maxwell, entonces la probabilidad de que un átomo radie en la dirección del observador, dependerá de que la componente x de la velocidad esté en el intervalo $u_x, u_x + du_x$:

$$f(u_x)du_x = \left\{ \frac{m}{2\pi kT'} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mu_x^2}{2kT'}} du_x \quad [2.2]$$

Donde m es la masa del emisor y T' la temperatura. Combinando las dos ecuaciones anteriores, se obtiene la probabilidad de que un fotón con frecuencia angular en reposo de ω_0 , sea observado con una frecuencia angular entre ω y $\omega + d\omega$:

$$P(\omega) = \frac{1}{\beta\pi^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{\beta^2}} \quad [2.3]$$

Donde

$$\beta = \left(\frac{2kT\omega_0^2}{mc^2} \right)^{1/2} \quad [2.4]$$

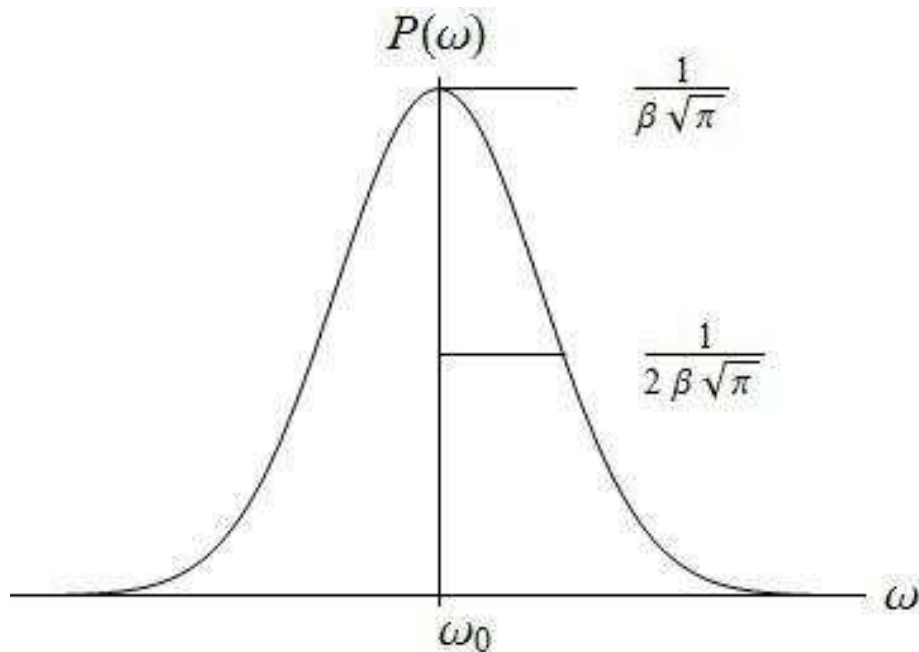


Figura 5 - Función del perfil de línea Gaussiana, y su ancho Doppler.

La frecuencia angular (FWHM) debido al ensanchamiento Doppler Γ va estar dado por:

$$\Gamma = 2\beta(\ln 2)^{1/2} \quad [2.5]$$

Usando las anteriores relaciones, dejándolas en función del ensanchamiento Doppler, y relacionando todo con el llamado número de onda $\sigma = \frac{\nu}{c}, \omega = 2\pi\nu$ obtenemos:

$$I(\sigma) = \left(\frac{4 \ln 2}{\pi \Gamma^2} \right)^{1/2} e^{-4 \ln 2 \frac{(\sigma - \sigma_0)^2}{\Gamma^2}} \quad [2.6]$$

Donde $I(\sigma)$ es la función de línea gaussiana representada con el número de onda σ . [11]

2.2.4.2 Ensanchamiento por colisiones y efecto Stark

Las líneas espectrales pueden ensancharse debido a las colisiones de los átomos emisores con otros átomos neutros o moléculas en el plasma. Adicionalmente, los átomos emisores sufren la influencia de los campos eléctricos causados por las partículas cargadas presentes en el plasma. El primero se conoce como ensanchamiento por colisiones y el segundo se conoce como efecto Stark.

La ecuación de onda para el campo eléctrico en un medio puede deducirse de las ecuaciones de Maxwell. Podemos empezar con el rotacional del campo eléctrico:

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad [2.7]$$

Donde μ es la permeabilidad magnética.

Ahora encontrando el rotacional a ambos lados de la ecuación [2.7] tenemos:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu \nabla \times \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad [2.8]$$

Se puede usar aquí la identidad vectorial siguiente:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \quad [2.9]$$

Ahora, tomando la ecuación de Maxwell para un medio con densidades de corriente y carga iguales a cero $\nabla \cdot \vec{E} = 0$, obtenemos

$$\nabla \times \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad [2.10]$$

Donde, la permitividad eléctrica es ε . La ecuación [2.10] puede ser expresada como:

$$\nabla^2 \vec{E} = \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad [2.11]$$

Esta es la ecuación de onda para el campo eléctrico, donde $v = 1/\sqrt{\varepsilon\mu}$ que es la velocidad de propagación de la onda, y $v^2 = \omega_0^2 r^2$ para el momento angular de la velocidad de propagación. La solución para la ecuación de onda correspondiente a una onda armónica [2.11] es:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad [2.12]$$

De aquí se puede asumir que un átomo excitado con tiempo de vida T , emite una onda electromagnética cuyo campo eléctrico está dado por:

$$E(t) = \begin{cases} E_0 e^{-i\omega_0 t}, & 0 < t < T \\ 0, & t \leq 0 \text{ o } t \geq T \end{cases} \quad [2.13]$$

Hallando la correspondiente transformada de Fourier se obtiene:

$$E(\omega, T) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt = \frac{E_0}{2\pi} \int_0^T e^{i(\omega - \omega_0)t} dt \quad [2.14]$$

Entonces evaluando las integrales y usando la identidad de Cauchy:

$$E(\omega, T) = \frac{E_0}{\pi} \left[\frac{\text{sen} \left\{ \frac{(\omega - \omega_0)T}{2} \right\}}{(\omega - \omega_0)} \right] e^{\frac{i(\omega - \omega_0)T}{2}} \quad [2.15]$$

Si τ representa el tiempo de vida para un ensamble estadístico de un sistema que radía, o un sistema conformado por átomos, iones y electrones libres, entonces se puede obtener el número ($N(t)$) de la especie excitada al tiempo t por una ley de decaimiento exponencial simple:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N(t)}{\tau} \longrightarrow N(t) = N(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad [2.16]$$

Bajo estas condiciones, la probabilidad de que cualquier estado excitado sufra un decaimiento en el intervalo $(T, T + dT)$ vendrá dado por:

$$P(T)dT = -\frac{dN(T)}{N(0)} = e^{-\frac{T}{\tau}} \frac{dT}{\tau} \quad [2.17]$$

La emisión de todas las especies excitadas, con su respectivo rango de tiempo de vida, componen la radiación observada. Bajo estas condiciones, podemos calcular la irradiancia espectral como:

$$I(\omega) = B \int_0^{\infty} |E(\omega, T)|^2 P(T) dT \quad [2.18]$$

Donde B es una constante de proporcionalidad.[30] Substituyendo las ecuaciones [2.15] y [2.17] en [2.18] tenemos:

$$I(\omega) = \frac{aA}{b^2} \int_0^{\infty} \text{sen}^2\left(\frac{bT}{2}\right) e^{-aT} dT \quad [2.19]$$

Donde $a = \frac{1}{\tau}$, $b = \omega - \omega_0$, y A es una nueva constante de proporcionalidad.

Integrando la ecuación [2.19], obtenemos:

$$I(\omega) = \frac{A}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} \quad [2.20]$$

Para encontrar el valor de la constante de proporcionalidad de la irradiancia, se integra en todo el rango de frecuencias a la ecuación [2.20] de la siguiente manera:

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A d\omega}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} = \frac{\pi A}{a} \quad [2.21]$$

En consecuencia, la irradiancia se puede escribir como:

$$I(\omega) = I_0 F(\omega) \quad [2.22]$$

Donde la función del perfil de línea estaría definida por:

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{\tau}}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} \quad [2.23]$$

Este perfil de línea se lo conoce como Lorenziana. Se puede ver que el ancho medido a la mitad de la altura del pico (FWHM) del perfil de frecuencia angular está dado por:

$$F(\omega + \Gamma) = \frac{1}{2} F(\omega_0), \quad 0 \leq \Gamma \leq \frac{2}{\tau} \quad [2.24]$$

La Figura 6 nos muestra el perfil de línea Lorenciano en función de su frecuencia angular

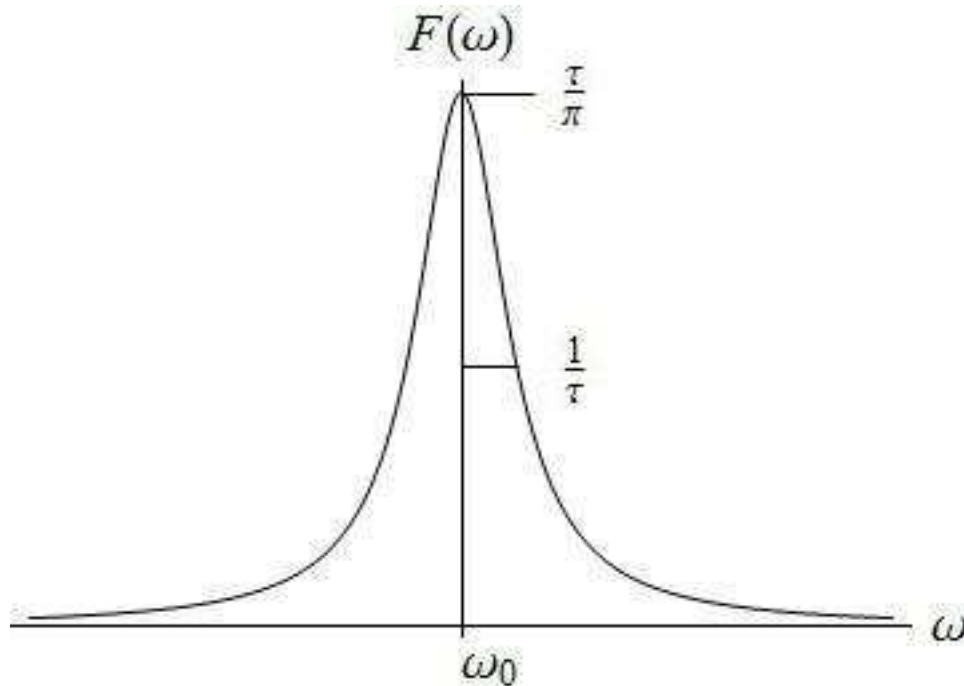


Figura 6 - Función del perfil de línea Lorenciana, con su máximo en $\frac{\tau}{\pi}$, y su ancho de dispersión está dado por $\frac{1}{\tau}$.

Substituyendo $\sigma = \frac{\nu}{c}$, $\omega = 2\pi\nu$ en la ecuación [2.23], tenemos la relación con respecto al número de onda:

$$I(\sigma) = \frac{\frac{\Gamma}{2\pi}}{(\sigma - \sigma_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad [2.25]$$

Adicionalmente, el nivel de energía de un átomo en un campo eléctrico constante se puede separar en subniveles, de acuerdo al valor absoluto del número cuántico magnético (m_j), que representa la componente z del momento angular total J . De aquí se puede ver que para la mayoría de átomos en los que se da el efecto

Stark, las transiciones entre los subniveles de esta estructura fina (niveles de diferente (m_j)) no pueden ser simétricas alrededor de la posición del nivel no perturbado. El resultado es una asimetría en la línea y un desplazamiento neto del centroide.[11]

2.2.4.3 Combinación del perfil de línea Lorenziana y Gaussiana (Función de Voigt)

Debido a que todos estos efectos se dan simultáneamente en el caso de LIBS, los perfiles de línea observados son una combinación de todos los ensanchamientos presentes. El resultado final es una convolución de una gaussiana con una lorenziana, a la que se conoce como la función de Voigt. De lo indicado, el centroide de esta línea podría estar adicionalmente desplazado.

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega^*)F(\omega, \omega^*)d\omega^* \quad [2.26]$$

Donde $f(\omega)$ es la función de Voigt, $G(\omega^*)$ corresponde a el perfil de línea Gaussiano, y $F(\omega, \omega^*)$ representa el perfil de línea Lorenziano. Reemplazando en [2.26] las ecuaciones [2.3] y [2.23], obtenemos lo siguiente:

$$f(\omega) = \frac{1}{\beta\pi\tau\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(\omega_0-\omega^*)^2}{\beta^2}}}{(\omega^* - \omega)^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} d\omega^* \quad [2.27]$$

Para ver a la ecuación [2.27] de mejor manera, se introduce un cambio de variables.

$$y = \frac{\omega^* - \omega_0}{\beta}, \quad u = \frac{\omega - \omega_0}{\beta}, \quad a = \frac{1}{\beta\tau} \quad [2.28]$$

Con lo que la ecuación [2.27] queda como:

$$f(\omega) = \frac{a}{\beta\pi\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2}}{(u-y)^2 + a^2} dy \quad [2.29]$$

Esta integral se debe hallar numéricamente debido a que no tiene soluciones analíticas. En este trabajo no será necesario resolver esta integral. Sin embargo, se puede ver que en el límite $u = 0$, el perfil de Voigt tiende a un perfil de línea Gaussiano, y cuando $u \gg 1$, tiende a un perfil Lorentziano, esto se explica de mejor manera en la referencia.[30] Existen aproximaciones llamadas pseudo-voigt que pueden permitir hacer cálculos de una manera sencilla y con muy buenas aproximaciones.[31, 32]

2.2.5 DETERMINACIÓN DE LAS DENSIDADES DE ELECTRONES A PARTIR DE LOS ANCHOS DE LÍNEAS ESPECTRALES

Las densidades de electrones en el plasma van a estar relacionadas directamente con los ensanchamientos de las líneas, como se mencionó anteriormente.

El ancho de línea natural está relacionado al ancho de nivel de energía por el principio de incertidumbre de Heisenberg ($\Delta E \Delta t > \hbar$), con ΔE el ancho del nivel y Δt es el tiempo de vida promedio. Los anchos de línea naturales son típicamente mucho menores que los anchos observados en mediciones LIBS debido a los efectos mencionados anteriormente.[11]

El ensanchamiento Doppler depende únicamente de la temperatura y la masa atómica de la especie emisora, como se puede apreciar al tomar de nuevo la ecuación [2.5] y reemplazarla en la ecuación [2.4]:

$$\Gamma = \left(\frac{8kT}{mc^2} \ln 2 \right)^2 \sigma_0 \quad [2.30]$$

Usando $\sigma = 1/\lambda$, obtenemos:

$$\Delta\lambda_D = 7.2 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \lambda_0 \quad [2.31]$$

Donde, λ_0 es la longitud de onda central de la línea espectral y $\Delta\lambda_D$ es el ensanchamiento Doppler.

El análisis de ensanchamiento Stark es complicado y fuera del alcance de este trabajo. Sin embargo, algunas expresiones importantes pueden encontrarse en la literatura para encontrar la densidad de electrones. Estas expresiones se deben al ensanchamiento y al desplazamiento de línea debidos a la densidad iónica y electrónica medidos en el plasma, que causan este fenómeno. Las siguientes expresiones se han reportado en la literatura (una buena fuente es el libro de Radiemzky y Cremers, y además, el trabajo de Griem).[11, 33]

$$\omega_{tot} \sim [1 + 1.75A(1 - 0.75r)](n_e / 10^{16})S \quad [2.32]$$

$$d_{tot} \sim [1 \pm 2A(1 - 0.75r)](n_e / 10^{16})d \quad [2.33]$$

Donde ω_{tot} es la medida de la mitad del ancho del pico a la mitad de su máxima intensidad (HWHM), A es el parámetro dado por las contribuciones de los iones, r es el radio de la distancia promedio entre iones para el radio de Debye, y S es el coeficiente del ensanchamiento Stark causado por la densidad de electrones. Por otro lado, d_{tot} es el ancho del pico a la mitad de la altura (HWHM, por sus siglas en inglés) para el pico de un ión, y d es el coeficiente del ensanchamiento Stark medido para los iones. Se puede ver claramente que las ecuaciones [2.32] y [2.33] pueden ser usadas para determinar la densidad de electrones si se miden los efectos indicados y se conocen los otros parámetros.

2.2.6 ABLACIÓN LÁSER

El fenómeno LIBS provoca la expulsión de una pequeña parte del material en el punto de impacto, el mismo que luego va a producir el plasma emisor de luz. Este tipo de fenómenos se conoce en general como ablación láser. En lo que sigue, se hará una breve presentación del mismo.

Se entiende por ablación láser a todos los procesos inducidos por láseres que provocan la remoción de material, ya sean por interacciones foto térmicas o por interacciones foto químicas en una superficie.[34] El proceso foto térmico es producido cuando la radiación absorbida se libera en el material en forma de calor, causando un aumento de temperatura en la región excitada de la superficie. Cuando la temperatura de la región excitada es mayor a la temperatura de ebullición del material se produce una evaporación violenta, esto solo puede suceder cuando se tiene una energía del láser suficientemente grande.[34] El proceso foto químico consiste en que los fotones de la región ultra-violeta del espectro producen un rompimiento de las cadenas moleculares. Para esto, los fotones deben alcanzar las energías de enlace, ya sean por procesos no lineales (absorción multifotónica) o por una absorción de fotones en el rango de energía de enlace.[35]

La vaporización puede producir la ionización de las moléculas y átomos que pertenecen al material ablacionado. Este conjunto de especies químicas se presentan en forma de un plasma que bajo las condiciones correctas de fluencia es capaz de emitir luz.[11, 34, 36, 37]

2.2.6.1 Parámetros importantes en ablación láser

Todos los parámetros correspondientes a magnitudes físicas que se citen a continuación estarán en función de las propiedades del láser y las del material que se ablaciona. Estos parámetros son: la fluencia en W/cm^2 , la longitud de onda en nm y la duración del pulso láser en ns .

Si la fluencia del láser es de unos pocos mega W/cm^2 , se produce desorción de átomos e iones sin mucho cambio físico en la superficie del material. En cambio a fluencias mayores a 100 mega W/cm^2 , un mecanismo diferente entra en juego, en el que la energía del láser participa en el fundido y en la re-condensación de la materia. La reflectividad de la superficie cambia y crea un cráter de ablación con formas de paredes elevadas.[11]

Por otro lado, dependiendo de la longitud de onda del láser usado para la ablación, un rompimiento de enlaces moleculares puede generarse por absorción directa de los fotones como se mencionó anteriormente.

Otro parámetro de interés en la descripción de los procesos de la ablación es la duración del pulso láser (que puede ir desde los *femtosegundos* hasta los *milisegundos*). La duración menor o mayor del pulso permite tener mayor o menor energía por unidad de tiempo, respectivamente. La energía depositada puede lentamente fundir el material, solamente con deposiciones suficientemente rápidas de cantidades adecuadas de energía, se puede desencadenar la ablación que produce finalmente la ionización de las moléculas y de los átomos presentes en el plasma.[11]

A continuación se va a discutir con cierto detalle la influencia de la densidad de potencia mínima para iniciar la ablación y los efectos de duración del pulso láser.

2.2.6.2 Fluencia mínima para la ablación

En esta parte se discute el valor de la fluencia mínima que se requiere típicamente para producir remoción de material desde una superficie como consecuencia de la deposición de energía láser.

La energía necesaria para lograr que un volumen de la substancia cambie de estado a vapor tras la deposición de energía láser está dada por dos propiedades físicas del material. En primer lugar, el calor latente, responsable del cambio de fase, y en segundo lugar, el coeficiente de difusión de la energía térmica en el

material, que limita la propagación de la energía térmica depositada fuera del volumen de ablación.[11]

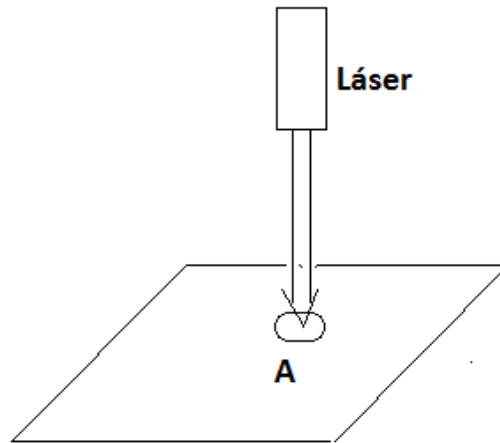


Figura 7 - Incidencia de un láser sobre en muestra para una pequeña área de enfoque A.

La fluencia F , que es un factor que interviene en la ablación de un material, se puede definir como la densidad de energía por intervalo de tiempo y área.[11]

$$F = \frac{E}{\Delta t A}; \left[\frac{W}{cm^2} \right] \quad [2.34]$$

Donde Δt es la duración del pulso láser, A es el área irradiada, y E la energía del pulso láser.

Para la estimación de la fluencia mínima para producir vaporización en un material, Moenke-Blankenburg proponen la siguiente relación:[11, 38]

$$F_{min} = \rho L_v \left(\frac{k}{\Delta t} \right)^{1/2}; \left[\frac{W}{cm^2} \right] \quad [2.35]$$

Donde ρ es la densidad del material ablacionado, k es la difusividad térmica del material, L_v es el calor latente de vaporización, y Δt es la duración del pulso

láser. De acuerdo a la relación [2.35], se calculó la fluencia mínima para producir ablación en el aluminio, la cual es $1.75 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$. [39]

Una relación muy importante para determinar la masa máxima de material m que puede ser evaporado por un pulso láser, con densidad de energía E . *Ibid.* [13], página 44.

$$m = \frac{E(1-R)}{C_p(T_b - T_0) + L_v} \quad [2.36]$$

Donde R es la reflectividad de la superficie, C_p es el calor específico, T_b es la temperatura de ebullición, T_0 es la temperatura de ambiente, ambas temperaturas en grados Kelvin (K).

Mediciones interesantes realizados por Multari et al., indican que típicamente se tiene remociones de masa por ablación del orden de 10 hasta 100 ng para un sólido de aluminio, con un láser Nd:YAG de 10 ns de duración del pulso, emitiendo en 1.06 (μm), y 185 mJ por pulso. [11, 40]

El trabajo de Vallejo et al., describe una metodología para determinar experimentalmente los valores de la fluencia umbral o mínima en algunos casos de interés. [35, 36]

2.2.6.3 Los efectos de duración del pulso láser de ablación

Para tener una idea clara de los efectos de la duración de los pulsos láser en los fenómenos que estos producen, consideramos la ecuación [2.35]. Un gráfico de esta se indica en la Figura 8:

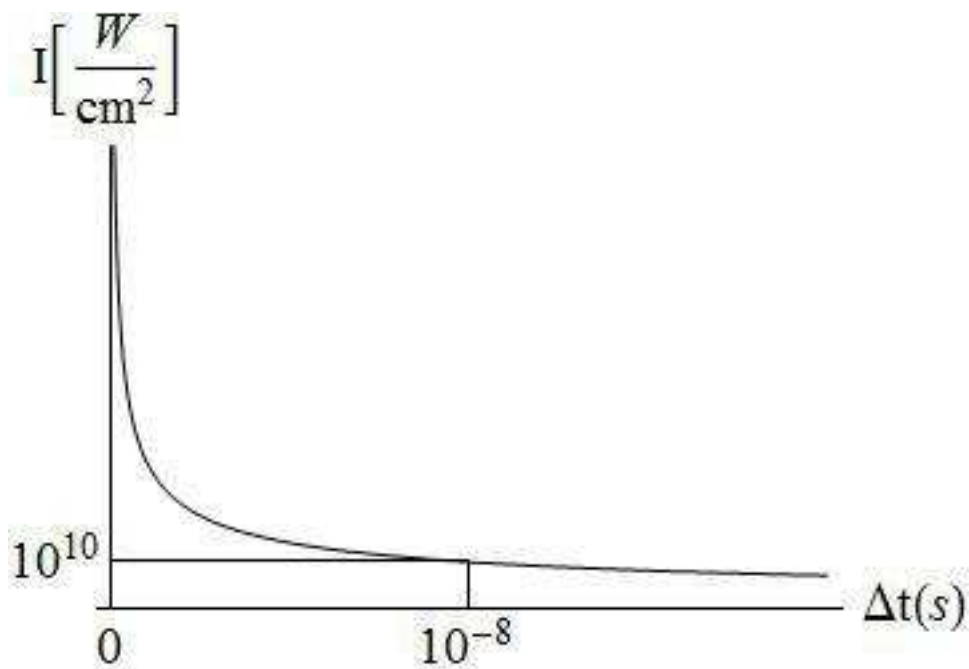


Figura 8 - Fluencia mínima para crear vaporización con respecto a la duración de un pulso láser. Los datos para un láser Nd:YAG de 10 *ms* de duración de su pulso láser fueron adaptados a la ecuación [2.34]. Como se puede apreciar, a medida que la duración pulso láser es más pequeña, la fluencia necesaria para producir vaporización será cada vez mayor, como para duraciones del pulso láser en *fs*, para una misma energía de incidencia en un punto de enfoque fijo sobre la muestra.

Se puede considerar que para pulsos láser relativamente largos (*~ms*), las fluencias correspondientes son menores de 10^6 W/cm^2 . [11] En este caso se da una naturaleza térmica del proceso, que permite alcanzar una vaporización sostenida del material desde la superficie hacia adentro. Para pulsos láser más cortos (*~fs-ns*), las fluencias involucradas son mayores a 10^8 W/cm^2 , la presión sobre la superficie inhibe la vaporización hasta que el substrato alcance una temperatura crítica. Esto se debe al calentamiento más uniforme sobre todo el material el cual termina en una liberación más explosiva. Debido a esto puede esperarse que el material eyectado por la ablación tenga una composición elemental más cercana a la original de la muestra. [11]

Aún para pulsos láser de nano-segundos de duración, hay un amplio tiempo durante el pulso láser para que el material irradiado se equilibre térmicamente. Sin

embargo, para ablaciones en el rango de los *ns* con irradiancias mayores a 10^8 W/cm^2 , la termodinámica clásica no es suficiente para entender el proceso, debido a la presencia de procesos no-lineales tales como: la absorción multifotónica, la ionización, y el llamado Bremsstrahlung inverso.[11]

Los cráteres producto de la ablación láser dependen mucho de las características del láser y aún más de la duración del pulso. En la Figura 9 se ilustra esto.


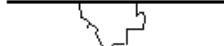
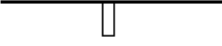
| Tipo de láser | Micro-segundo | Nano-segundo | Femto-segundo |
|---------------|---|--|---|
| Superficie |  |  |  |

Figura 9 - Efecto de la duración del pulso de ablación sobre la forma de los cráteres formados. Adaptado de Cremers et al.[13] pág. 45.

Como se puede ver en la Figura 9 un láser de femto-segundo puede hacer cráteres muy finos con paredes lisas y bien definidas, a diferencias de los otros dos casos de otras duraciones en los que influyen bastante los procesos de fundición y vaporización.

2.2.7 OPACIDAD DEL PLASMA

La opacidad del plasma tiene que ver estrictamente con la absorción y dispersión de la radiación emitida por el mismo plasma. Los plasmas pueden en general caracterizarse en términos de este parámetro físico.

En la técnica LIBS se trata de crear un plasma ópticamente fino o un plasma tenue óptico (altamente transparente) en equilibrio termodinámico, cuya composición elemental sea la más cercana a la de la muestra a analizar.[11]

Un plasma es ópticamente fino cuando la radiación emitida atraviesa, y se escapa del plasma sin una absorción o dispersión significativa, y se llama ópticamente

denso u opaco cuando la radiación emitida ha sido significativamente absorbida por el plasma. [11]

Cuantitativamente, se puede definir la opacidad en función de la ley de absorción de Beer-Lambert-Bouguer. En términos de esta ley, la intensidad de radiación absorbida por el plasma se puede escribir como:

$$I(\lambda) = \left(\frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right) (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) \quad [2.37]$$

Donde $\varepsilon(\lambda)$ es la emisividad del plasma [1/cm] y $\alpha(\lambda)$ es su coeficiente de absorción [1/cm], y L es la longitud del plasma medida a lo largo de la línea de vista del observador.

Cuando $\alpha(\lambda)$ es muy pequeño, se tiene que

$$I(\lambda) = \left[\frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right] [\alpha(\lambda)L] \approx \varepsilon(\lambda)L \quad [2.38]$$

Esta es la condición para que el plasma sea ópticamente fino. Hay dos formas prácticas en LIBS de evaluar el espesor óptico del plasma:

- Para plasmas finos, las intensidades relativas están bien determinadas en fuertes líneas espectrales de los elementos, y son comparables a valores determinados experimentalmente y predichos por los modelos.
- Cuando la re-absorción se hace notable, y la densidad óptica del plasma es significativa, las intensidades observadas serán diferentes de los valores esperados. Adicionalmente, la forma de los picos puede distorsionarse significativamente. Esta situación impone una complicación desde el punto de vista analítico, cuando se trata de cuantificar.

El fenómeno de la auto-absorción en picos LIBS ocurre cuando el plasma se hace denso y se presenta bajo dos condiciones: 1) cuando las concentraciones de los átomos de la especie química de interés son relativamente altas y, 2) cuando se usa una fluencia relativamente alta del láser. Este fenómeno se presenta típicamente en líneas de emisión en las cuales el nivel más bajo de la transición es el estado base o cercano a él.[37] Estas transiciones corresponden a longitudes de onda específicas para un elemento y las especies neutras correspondientes en el plasma tienen una mayor probabilidad de reabsorber un fotón emitido de la misma especie. Esto es muy común cuando el plasma se ha ido enfriando y como consecuencia las especies en el plasma se neutralizan. En estas circunstancias, los átomos neutros excitados más cercanos al centro del plasma decaen al estado base o cercano a él y estos fotones emitidos pueden con gran probabilidad, ser reabsorbidos por los átomos de la misma especie en el estado base más alejados del centro del plasma. Consecuentemente, la intensidad observada de la línea de emisión se reduce. *Ibid.*[13], páginas 109-110

El fenómeno de auto-absorción es evidente en picos que presentan una indentación en el centro de la línea espectral, correspondiente a la absorción. Un ejemplo de este fenómeno puede verse en el espectro de la Figura 10, obtenido en un experimento realizado en este trabajo. En él se aprecia la auto-absorción en los picos de potasio correspondientes a las emisiones en 766.49 y 769.9 nm. En el Capítulo 4 se explica el montaje experimental usado en este trabajo para adquirir dicho espectro y estudiar este fenómeno. Brevemente, para inducir la auto-absorción en el plasma, se utilizó un espejo esférico detrás del plasma para redireccionar la luz emitida de nuevo hacia el plasma.[41]

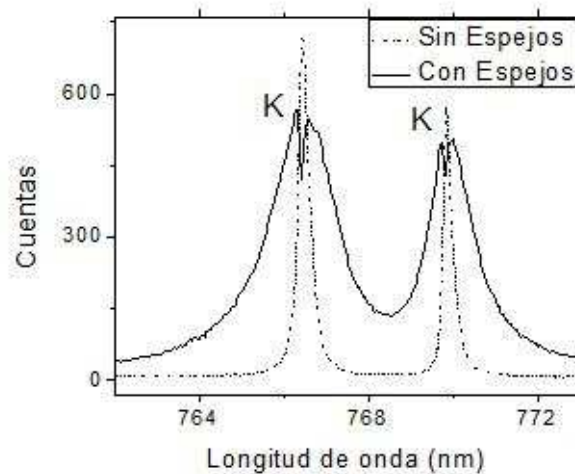


Figura 10 - En este espectro los picos del Potasio muestran evidencia de auto-absorción en la indentación que se observa en el centro de la línea espectral, como se explica en el texto. Se usaron espejos para reflejar la luz emitida a través del plasma. El montaje experimental usado para adquirir este espectro se explica en el Capítulo 4.

2.2.8 TEMPERATURA Y EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

La temperatura es un buen referente para conocer la velocidad promedio de las partículas que constituyen el plasma, y es un parámetro fundamental para caracterizar la termodinámica del plasma.[11]

Para plasmas en expansión, la noción de equilibrio termodinámico es un tema complicado. Muchas veces la idea de un equilibrio termodinámico global no es factible de introducir debido a que el plasma es un ente físico altamente heterogéneo y variable en el tiempo, pero en muchos casos al menos un equilibrio local se puede definir.[42] Si el equilibrio termodinámico (local) existe, entonces las propiedades del plasma como las poblaciones relativas de niveles de energía o las etapas de ionización y la distribución de velocidades de las partículas, pueden ser descritas a través una cantidad, la temperatura.[11]

Para equilibrios termodinámicos localmente definidos, el equilibrio ocurre en pequeñas regiones del espacio, a pesar de que pueda ser diferente de región a región. Un criterio útil para definir este equilibrio es que este existe después de que un número suficiente de colisiones han ocurrido para termalizar el plasma.

Esto permite distribuir la energía en el plasma en su volumen y entre las diferentes especies que lo conforman. Sin embargo, en esta aproximación, para un momento dado, podría darse que no todas las especies estén en equilibrio termodinámico conjunto. Es común que las especies pesadas (átomo o iones) y los electrones se equilibren por separado más rápidamente, y más tarde se alcance un equilibrio general.[11]

La razón física para que esto ocurra es que la energía intercambiada en las colisiones asociadas se distribuya más equitativamente entre partículas de masa cercana entre sí.[11]

Si experimentalmente se demuestra que el equilibrio termodinámico local existe, entonces las distribuciones estadísticas de algunas cantidades, incluyendo las velocidades de los electrones y las poblaciones de los niveles de energía o las etapas de ionización, dependerían de una sola cantidad, la temperatura.[42]

Una posible aproximación experimental a la determinación de la existencia del equilibrio termodinámico en plasmas de toda índole se tiene con las sondas de Langmuir,[43] que permiten determinar la temperatura de los electrones que colisionan con la sonda. Las sondas de Langmuir permiten así demostrar que la temperatura en el plasma converge.

Básicamente, la sonda de Langmuir consiste en un electrodo metálico muy delgado, que se inserta en el interior de un plasma, tratando de perturbar al mínimo las condiciones del mismo. La señal obtenida da información acerca del cambio de voltaje relativo en la posición de la sonda que se puede medir con un osciloscopio. La monitorización de este voltaje para diferentes tiempos está relacionada con la temperatura de los electrones libres del plasma. Un buen estudio teórico de lo que ocurre físicamente con la sonda de Langmuir se presenta en la Referencia.[43]

Un esquema sencillo de una sonda de Langmuir se tiene en la Figura 11. La relación que permite estudiar la temperatura de los electrones con respecto al voltaje de salida del plasma está dada por:

$$\phi_f = -\frac{K_B T_e}{2e} \ln \left(\sqrt{\frac{m_i}{4\pi m_e}} \right) \quad [2.39]$$

En donde, todas las masas de las partículas pesadas que conforman el plasma están promediadas en los m_i , m_e es la masa del electrón y ϕ_f es el voltaje de salida de la sonda de Langmuir.[43]

Un gráfico del funcionamiento de la sonda de Langmuir se muestra a continuación:

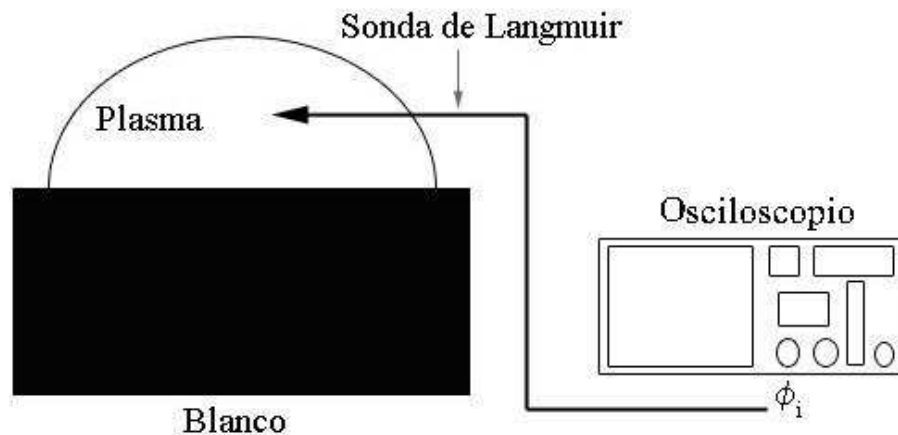


Figura 11 - Ilustración del experimento con la sonda de Langmuir, note que la sonda está en el interior del plasma, ϕ_i es el voltaje inducido en ella por el plasma que se sigue en el osciloscopio.

2.2.9 RUPTURA DE LAS MOLÉCULAS INDUCIDA POR LÁSER

La ruptura ("breakdown" en inglés) de las moléculas que después pasan a ser parte del plasma en forma de átomos individuales, iones o electrones, depende de si se encuentra en un estado líquido, sólido o gaseoso. *ibid.*[13], página 36 En lo que sigue resumiremos algunos aspectos reportados en la literatura respecto de este fenómeno relevante a la formación del plasma en LIBS.

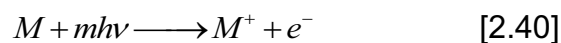
2.2.9.1 Ruptura en gases

La ruptura inducida en gases por impacto de un láser, se puede dar en dos formas, correspondientes a la manera de creación de electrones libres en el plasma. Estas son, por absorción multifotónica y por ionizaciones de átomos o moléculas por impacto electrónico.

Primeramente, para que se inicie la ignición del plasma, deben existir previamente electrones libres en el volumen focal del haz del láser, estos electrones podrían haber sido liberados por rayos cósmicos o la radioactividad natural de la tierra. Estos pueden ser liberados también por los primeros fotones del pulso láser, a través de la absorción multifotónica, que no es más que la absorción de varios fotones con la consecuente liberación de electrones. *ibid.*[13], páginas 36-39

El efecto multifotónico explica la ionización directa de especies como las moléculas del hidrógeno y oxígeno, ya que su energía de ionización es mucho más alta que la energía de los fotones individuales del láser en sí. Por ejemplo, la energía de ionización de la molécula del nitrógeno es 15.6 eV mientras que para un láser Nd:YAG la energía por fotón es de 1.25 eV, luego es necesaria la absorción de alrededor de 13 fotones para alcanzar la ionización del nitrógeno molecular. Esto puede ocurrir con una probabilidad baja pero diferente de cero para fluencias del orden de 10^8 W/cm^2 o mayores. *ibid.*[13], páginas 36-39

Para valores altos de la irradiancia, la producción de electrones por absorción multifotónica puede ocurrir como:

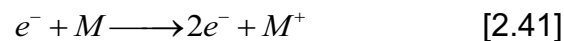


Con m siendo el número de fotones que se absorben en un átomo o molécula para alcanzar su ionización.

Para el segundo mecanismo, se considera que en la ignición del plasma se genera una densidad de iones y electrones suficientemente elevada. Los electrones libres son acelerados por el campo eléctrico del pulso óptico (proceso

Bremsstrahlung inverso), durante el tiempo entre colisiones con especies neutrales. Estos procesos provocan ionizaciones adicionales en un efecto de avalancha. Al mismo tiempo, las colisiones termalizan a los electrones rápidamente.

Un pequeño número de electrones tendrá la suficiente energía para ionizar un átomo o molécula. *Ibid.*[13], página 37, a través de la reacción:



El umbral de ruptura en las moléculas es muy difícil de determinar exactamente por todos los parámetros que intervienen. Estos parámetros son: el medio, las características del pulso láser y la fluencia, o los parámetros que juegan en la ablación láser.

Una vez que el plasma se ha generado, este avanza en dirección contraria al haz del pulso láser, esto se debe a que la absorción de fotones por la muestra en la superficie es asimétrica en esa dirección. En el caso de gases relativamente transparentes a la longitud de onda incidente, la energía podría ser absorbida directamente en el punto focal que resulta ser el sitio de la formación del plasma, resultando una expansión esférica. *Ibid.*[13], páginas 38-39

2.2.9.2 Ruptura en sólidos, aerosoles y líquidos

En el caso de los sólidos y los líquidos, se deben considerar además de lo indicado para los gases, las propiedades ópticas de la sustancia a irradiar.

De otro lado, en los líquidos se producen muchos problemas de orden práctico en la experimentación de este tipo de fenómenos debido a salpicaduras y a la fuerte capacidad de amortiguamiento (quenching) de la radiación que se presenta. En estos casos, en general el plasma tiene una forma semi-esférica.[44, 45] Además, el tipo de material en el cual incide el láser es tan importante como la presión a la cual esté sometido el medio. Los valores típicos de fluencias para

plasmas LIBS sobre sólidos están en el rango de $10^8 - 10^{10}$ W/cm². Un estudio experimental de estas características se reporta en la referencia. *Ibid.*[13], páginas 39-42

Para materiales transparentes como vidrios, lentes, etc. La ruptura producida por un láser pulsado puede ocurrir en la superficie o en el interior del material, esto complica el análisis de estos tipos de materiales.

En laboratorio se ha determinado experimentalmente el umbral de ruptura con un láser Nd:YAG, 1064 nm, con pulsos de 6.4 ns para una superficie de sílice fundido (vidrio), con valores de 5.5×10^{10} W/cm². [46] Para el desarrollo de este trabajo, se ha trabajado sobre superficies no transparentes lo que facilita el enfoque del láser y la generación de la chispa LIBS.

Una vez que las moléculas se han arrancado del sólido y la fluencia del láser es suficiente como para crear la pluma del plasma, ésta se calienta rápidamente, y el material en la superficie se funde y se vaporiza en una capa superficial. *Ibid.*[13], página 41

2.2.10 EFECTO DEL TAMAÑO DE PEQUEÑAS PARTÍCULAS EN LA GENERACIÓN DE PLASMAS

Este tema es relevante cuando se trata de analizar aerosoles con LIBS, pero también en nuestro caso debido a que el análisis se ha hecho sobre depósitos cristalinos en una superficie. Estos depósitos están formados por una gran cantidad de cristales micrométricos con amplia dispersión de tamaños. Debido a que el tamaño del spot del láser en el punto de análisis es del orden de varias decenas de micrones, existe la posibilidad de que el láser provoque la ablación y formación de la pluma LIBS a partir de cristales individuales y consecuentemente, su tamaño es relevante.

El tamaño de la partícula afecta el análisis en LIBS, esto fue demostrado mediante experimentos realizados con partículas de BeCu de cuatro diferentes tamaños, los cuales fueron depositados en filtros y analizados mediante

LIBS.*ibid.*[13], página 151 Este estudio dio como conclusión que la dispersión del tamaño de las partículas ocasionan dificultades al intentar análisis cuantitativos. Por ejemplo, para cristales de diferentes tamaños depositados en una superficie, la intensidad de luz emitida a partir de los cristales individuales puede variar significativamente. Dentro de un rango apropiado de tamaños es de esperarse que mientras mayor sea el tamaño de la partícula, mayor será la intensidad registrada para un elemento presente en ese cristal. En este contexto, se ha demostrado que para una intensidad de 320 *mJ*, el tamaño máximo que puede ser vaporizado en su totalidad es de 2.1 μm . [47, 48] Estos resultados se discuten de mejor manera en la referencia.*ibid.*[13], página 151

Como se verá después este estado de cosas afecta la asignación de intensidades promedio para el método que se introduce aquí y debe ser tratado de una manera estadística adecuada (tratamiento de outliers) si se quiere intentar la cuantificación.

2.2.11 EL EFECTO MATRIZ

El efecto matriz en LIBS es producido por la alta densidad de material y la presencia de múltiples especies químicas en el plasma y también perjudica los análisis cuantitativos. En últimas, el efecto matriz consiste en que la intensidad relativa de las líneas espectrales de un elemento particular en LIBS depende de su entorno químico. En la evolución temporal de la pluma generada se da por ejemplo, la competencia entre los iones de diferentes elementos para capturar electrones y neutralizarse. Esto significa que iones con mayor capacidad de captura electrónica (afinidad electrónica) emitirán líneas espectrales más intensas que otros elementos en un instante dado, aun si éstos últimos se encuentran en mayor concentración original. En el entorno del plasma la concentración de electrones se incrementa grandemente al ionizar diferentes elementos, lo cual resulta en un incremento de los procesos de recombinación ión-electrón en los que algunos iones se benefician a expensas de otros. [49, 50] Esto provoca desde

luego un grave problema para la cuantificación absoluta de los elementos constitutivos.[50]

3 ASPECTOS ANALÍTICOS DE LIBS

3.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se discuten los diferentes parámetros relacionados con el uso práctico de LIBS como técnica analítica. Esto incluye diferentes aspectos relacionados con prácticamente todas las técnicas de la química analítica tendientes a definir su rango de aplicación, su sensibilidad, capacidad de cuantificación, linealidad, rango dinámico, entre otras, así como para definir sus ventajas y desventajas.

El espectro emitido por el plasma contiene información sobre los elementos presentes en la superficie de una sustancia. Esta información está almacenada en las diferentes líneas espectrales a específicas longitudes de onda para cada elemento, y la discusión se centra en la correspondencia entre la intensidad o área de estas líneas y la correspondiente población de los elementos químicos asociados.

3.2 IDENTIFICACIÓN ESPECTRAL DE ELEMENTOS: ANÁLISIS CUALITATIVO Y FINGERPRINTING

Los espectros son el producto de la desexcitación de los átomos e iones en el interior del plasma, estos espectros tienen la información de los elementos que conforman una muestra analizada. La identificación de las líneas espectrales con los elementos de la tabla periódica requiere tener suficiente experiencia y depende de la técnica particular que se use.

3.2.1 LÍNEAS ESPECTRALES Y LA IDENTIFICACIÓN ELEMENTAL

Para el reconocimiento de las líneas espectrales se construyen tablas a partir de lo observado con muestras conocidas, o estándares. La base de datos espectrales del NIST (National Institute of Standards and Technology de los Estados Unidos de América) es un recurso gratuito extremadamente valioso en este tema, pues incluye prácticamente todas las líneas espectrales medidas para todos los elementos en la tabla periódica.[51]*ibid.*[13], páginas 119-121 Para proceder a la identificación es necesario definir las condiciones experimentales precisas bajo las que se adquirieron los espectros. Por ejemplo, en los espectros del Fe a presión ambiente dominan las emisiones del Fe neutral (I) y Fe una vez ionizado (II) aún cuando su energía de ionización es relativamente alta. Por otro lado, en el vacío se puede observar el Fe dos veces ionizado (III) para una energía de ionización todavía mayor que la primera ionización.*ibid.*[13], páginas 119-121

Otro problema importante que afecta notablemente la identificación de un elemento por medio de sus líneas espectrales es el de la interferencia espectral. Este problema aparece cuando dos elementos igualmente probables de ser encontrados en una muestra tienen una o algunas líneas cuyas longitudes de onda son muy cercanas, bajo las condiciones experimentales, de tal forma que la decisión de la cuál de ellos le corresponde una línea particular no es obvia. En estos casos, el software de análisis de datos típicamente entrega una lista de las especies químicas y sus respectivos estados de ionización asociados con tal línea. En este caso, para ayudar a hacer una asignación se pueden definir algunos criterios instrumentales, físicos y/o de sentido común. En primer lugar, si la línea cuestionada se atribuye en un caso a una especie neutral y en el otro una especie doble o triplemente ionizada, podemos usar la hipótesis de que desde el punto de vista físico sería más probable a que la línea observada pertenezca a la especie química de menor grado de ionización, normalmente a la especie neutral. Las especies neutrales son más probables de ser observadas que las especies ionizadas a presión ambiente en un medio como el aire en el plasma LIBS, de

acuerdo con resultados experimentales reportados en la literatura. *Ibid.*[13], páginas 119-121 Por ejemplo, las consideraciones energéticas permiten decir que las especies que corresponden a una energía de ionización menor a 6 eV son más probables de ser encontradas que aquellas que pertenecieran a especies que corresponden a energías de ionización mayores a 10 eV. En la Tabla 1 se muestran las energías de ionización de los elementos que han sido representativos en análisis cualitativos mediante LIBS.[52]*Ibid.*[13], páginas 119-121

Tabla 1 – Energías de ionización menores a 6 eV (izquierda), y mayores a 10 eV (derecha), de los elementos más representativos observados mediante LIBS.

| Elementos más probables | |
|----------------------------|----------|
| Energía de Ionización (eV) | Elemento |
| 3.8939 | Cs |
| 4.0727 | Fr |
| 4.1771 | Rb |
| 4.3407 | K |
| 5.1391 | Na |
| 5.17 | Ac |
| 5.2117 | Ba |
| 5.2784 | Ra |
| 5.3917 | Li |
| 5.4259 | Lu |
| 5.525 | Nd |
| 5.5387 | Ce |
| 5.5769 | La |
| 5.6949 | Sr |
| 5.7864 | In |
| 5.9858 | Al |

| Elementos menos probables | |
|----------------------------|----------|
| Energía de Ionización (eV) | Elemento |
| 10.36 | S |
| 10.4375 | Hg |
| 10.4513 | I |
| 10.4867 | P |
| 11.2603 | C |
| 11.8138 | Br |
| 12.1298 | Xe |
| 12.9676 | Cl |
| 13.5984 | H |
| 13.6181 | O |
| 13.9996 | Kr |
| 14.5341 | N |
| 15.7596 | Ar |
| 17.4228 | F |
| 21.5645 | Ne |
| 24.5874 | He |

Otra consideración adicional se hace típicamente al número total de líneas que se tienen para un elemento dado en el espectro. La presencia de múltiples líneas que se determinan sin ambigüedad sirve para establecer con mayor autoridad la correspondencia en caso de duda entre dos elementos. Así por ejemplo, si tenemos otras tres líneas presentes para Fe y en un caso se tiene una línea que puede corresponder a Fe o a otro elemento como Pu, y no hay líneas adicionales para este último, uno puede inclinarse a establecer la correspondencia con Fe antes que con Pu.

Finalmente, el conocimiento de la procedencia o tipo de muestra con la que se trata puede permitir al analista determinar que ciertos elementos no están presentes con probabilidad en la muestra. Los elementos más escasos normalmente no se encuentran presentes en muestras que no tienen un origen especial. Así por ejemplo, si bien en muchos casos, el programa de reconocimiento de picos pudiera sugerir la presencia de elementos como el francio, debido a su escasa presencia natural, es fácil eliminar esta sugerencia del proceso de decisión.

3.2.2 INTENSIDAD Y ÁREAS DE PICOS. SIGNIFICADO ANALÍTICO

En un análisis cuantitativo una curva de calibración es una expresión matemática que pone en correspondencia la intensidad o área de una señal con su concentración en una mezcla. Esta cuantificación puede ser absoluta, cuando se logra determinar la cantidad exacta referida a un estándar externo, o relativa cuando la abundancia del elemento se refiere a un estándar interno de la mezcla.[53] Típicamente se buscan curvas de calibración lineales con respecto a la concentración. En estos casos, por ejemplo, si la concentración del elemento se duplica, tendremos el doble de la señal en las unidades de intensidad registrada por el aparato.[13, 54] Sin embargo, e independientemente de la técnica analítica utilizada, cuando se analizan concentraciones grandes de ciertas sustancias, se puede tener un comportamiento analítico diferente, debido a procesos físicos no lineales. Por ejemplo, en LIBS como se indicó, para una relativa alta

concentración de átomos neutrales en la pluma, la intensidad de la señal no crece proporcionalmente debido efectos tales como la saturación del detector por una intensidad muy grande, al efecto matriz, o al fenómeno de la auto-absorción discutido en la sección 2.2.7.

3.3 ASPECTOS SEMI-CUANTITATIVOS DE LIBS

La determinación de concentraciones de sustancias en LIBS se complica debido a los efectos indicados de anteriormente, por esto muchas veces la técnica es considerada semi-cuantitativa.

A pesar de esto, es todavía posible en muchos casos, con ayuda de calibraciones internas hacer cuantificaciones de buena calidad. En el caso de LIBS, se tienen algunas opciones para realizar este proceso, entre las cuales destaca el llamado calibration-free LIBS (CF-LIBS).[55, 56]

En un enfoque semi cuantitativo se tendría un gran poder analítico cuando se trata de reconocer patrones analíticos específicos correspondientes a una muestra particular. Por ejemplo, la producción de espectros característicos de diferentes tipos de muestra de aluminio, puede permitir la identificación de alguna de estas muestras o la determinación de su origen. Asimismo, se pueden determinar las similitudes entre diferentes muestras de origen arqueológico para definir un posible origen común a estas muestras, así como evaluar su procedencia o autenticidad.[53, 57, 58]

Este tipo de técnicas pueden agruparse bajo el término general de fingerprinting.

3.3.1 HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS USADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN

La definición de curvas de calibración es en sí un problema instrumental, físico, pero más que nada, estadístico. La calidad de una curva de calibración está directamente relacionada con la calidad del modelo estadístico que se utiliza para confeccionarla. La colección de un número suficiente de espectros con calidad

adecuada es fundamental. Asimismo el cálculo correcto de los parámetros estadísticos básicos, tales como los valores medios, la desviación estándar, o el error requieren del uso de técnicas estadísticas y matemáticas adecuadas. Una consideración especial puede hacerse al tema del tratamiento de valores extremos u outliers. Estos son valores que por definición, afecta sustancialmente la calidad del resultado estadístico. La descripción detallada de estos aspectos se hace con mayor profundidad en referencias adecuadas.[13, 50, 53, 59]

Aparte de los factores mencionados que influyen en la construcción de una curva de calibración que se han mencionado anteriormente, para nuestro caso particular, puede añadirse la consideración del tamaño de la partícula ablacionada y vaporizada discutido en la sección 2.2.10. Esto es así, debido a que los depósitos formados de los líquidos analizados consisten en poblaciones muy diversas de cristales. El impacto del láser sobre la muestra puede ocurrir sobre cristales de diferente tamaño, lo cual incidirá potencialmente en el tipo de espectro colectado. En particular, esto está directamente relacionado con los outliers ya mencionados. Esto implica que se deben definir métodos estadísticos adecuados para reducir este efecto. En este trabajo, se introduce un método de tratamiento de outliers que permite mejorar las curvas de calibración. Este se discute en la sección 5.3.5. [50]

3.4 ASPECTOS INSTRUMENTALES

Un instrumento LIBS se compone típicamente de las siguientes partes:

- Un láser pulsado Nd:YAG de suficiente intensidad, para formar el plasma.
- Un sistema óptico de lentes, que dirigen y enfocan el láser pulsado sobre la muestra a analizar.
- Un sistema para la recolección de luz compuesto por fibras ópticas, que recolectan la luz que emite el plasma y la dirigen al sistema de detección.
- Un sistema de detección (un espectrómetro), para separar la luz en sus componentes espectrales en el UV-VIS-NIR.

- Una computadora, para registrar los espectros, controlar el disparo del láser y definir los parámetros del espectrómetro, así como sincronizar éste con el láser. Esta también se utiliza para analizar los datos recogidos.

3.4.1 EL LASER

Los láseres de Nd:YAG son los más usados en LIBS. Las longitudes de onda que se usan son normalmente la componente fundamental a 1064 *nm* y el segundo armónico a 532 *nm*. La duración típica del pulso es de 4-10 *ns* y las energías totales depositadas típicas están entre 25 y 300 *mJ* por pulso. El tamaño del spot sobre que se deposita la energía esta en el orden de 100 μm^2 . Para un láser como el usado en este trabajo, la fluencia puede variarse desde 2.5 hasta 25×10^6 W/cm^2 . A estas fluencias los efectos de la longitud de onda utilizada son de poca importancia relativa.[13] Por su puesto, la fluencia necesaria mínima requerida para producir un espectro útil depende en cada caso del material en estudio. Usualmente, se establece una fluencia de compromiso que permitan garantizar la formación del plasma con el menor daño superficial.*Ibid.*[13], páginas 53-94

3.4.2 ENFOQUE Y RECOLECCIÓN DE LUZ

El pulso del láser puede ser enfocado en la muestra usando arreglos de lentes y espejos relativamente sencillos. En el caso de ciertos procesos de monitorización industrial puede ser necesario un sistema óptico más sofisticado.*Ibid.*[13], páginas 62-63

La luz de la chispa se conduce hacia el sistema de detección, normalmente, por medio de una fibra óptica.*Ibid.*[13], páginas 62-63

3.4.3 ESPECTRÓMETRO

Para la descomposición espectral de la luz, existen diferentes diseños de espectrómetros tales como: Littrow, Ebert-Fastie, Czerny-Turner, Paschen-Runge.[13, 60-62] Los diferentes diseños dependen de si se usa uno o dos espejos para enfocar y colimar la luz, y de la posición de las rejillas de difracción de cada uno. Un espectrómetro muy utilizado en la actualidad es el de Czerny-Turner, que es el mismo que se usa en este trabajo. En este caso, la luz del plasma se introduce a través de una rendija colimadora y luego pasa a un primer espejo que refleja la luz hasta la rejilla de difracción. De acuerdo con la ley de Bragg de difracción por rejillas, la luz es dispersada en diferentes órdenes de difracción a diferentes ángulos dependiendo de su longitud de onda. De aquí, la luz dispersada es llevada a un segundo espejo donde solamente la parte deseada del espectro de difracción se lleva hacia el detector. Los detectores usados en este trabajo son arreglos lineales CCD (de 4096 pixeles) donde la intensidad de carga acumulada en cada pixel corresponde a la intensidad espectral de luz que incide sobre el mismo. Esta señal en conjunto es enviada a la computadora para su procesamiento. *ibid.*[13], páginas 74-75

En LIBS es también común el uso del espectrómetro Echelle, el cual consiste en una rejilla de difracción especial por la cual pasa la luz. Estas rejillas están optimizadas para trabajar a altos órdenes de difracción con lo que típicamente se obtienen mejores resoluciones espectrales. *ibid.*[13], páginas 80-88

3.4.4 SINCRONIZACIÓN DEL LÁSER Y EL ESPECTRÓMETRO

De acuerdo con el principio físico subyacente a la emisión de luz por el plasma LIBS que se explicó anteriormente, no toda la luz emitida por el mismo es de valor analítico. Para obtener información espectral de los elementos en el plasma debe esperarse algunos microsegundos (retardo) luego de la ignición del plasma para que este se enfríe adecuadamente antes de coleccionar la luz. Para esto debe regularse el momento de apertura de la compuerta del detector, en sincronización

con el disparo láser. Adicionalmente, debe definirse el tiempo de exposición, esto es del tiempo de colección de luz sobre el arreglo CCD para incrementar o disminuir la sensibilidad de acuerdo con la cantidad de luz disponible. La definición de estos tiempos se hace de manera automática en este sistema de adquisición de datos. En la Figura 12 se muestra un diagrama de la temporización de dicho retardo en un láser de Nd:YAG bombeado por lámpara, como el usado en este trabajo. *ibid.*[13], páginas 93-94

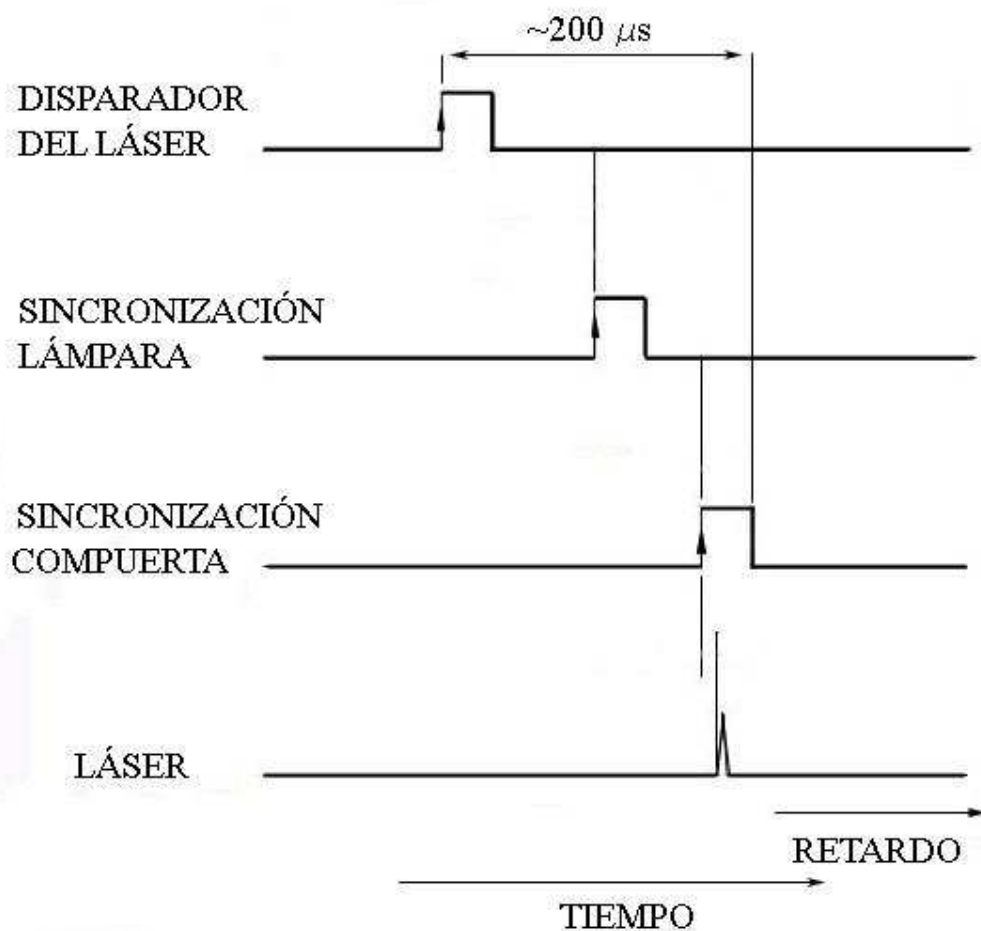


Figura 12 - Diagrama del retardo del láser

3.4.5 RANGO DINÁMICO DEL ESPECTRÓMETRO LIBS

Este parámetro analítico importante corresponde al rango de intensidades que es capaz de detectar en un experimento dado. Es decir, está limitado por la señal

más pequeña que se pueda detectar y la máxima admisible sin saturar el detector. Este parámetro se lo puede definir cuantitativamente en LIBS como el cociente entre el valor máximo en intensidad y la intensidad mínima en un espectro dado. Para diferentes espectrómetros, el rango dinámico difiere, ya sea porque usen detectores con una sensibilidad mucho más alta que otros, o porque el arreglo de los espejos y rejillas en el espectrómetro sea colocado en diferente posición. Para espectrómetros estilo Czerny-Turner su rango dinámico está en el orden de 10^3 , y para detectores Echelle se ha registrado un rango dinámico entre 10^5 y 10^6 . [63] Para detectores de CCD este rango dinámico está relacionado también con la resolución en bits del detector. En nuestro caso, el detector del espectrómetro usa un sistema de 12 *bits* que se corresponde con una capacidad de diferenciar 4096 valores en todo el rango dinámico del instrumento.

3.5 CURVAS DE CALIBRACIÓN

El objetivo de construir una curva de calibración es determinar con gran precisión la concentración de las especies en un compuesto. Como se indicó antes una curva de calibración consiste en poner en relación el tamaño de la señal generada por un instrumento y la magnitud física que se mide (la concentración) a través de una relación matemática. Parámetros matemáticos distintivos de esta expresión son: la linealidad, la sensibilidad y el límite de detección. [13] Estos parámetros se explican a continuación.

3.5.1 LINEALIDAD

La linealidad se refiere al índice de correlación que se obtiene al hacer un ajuste lineal de la curva de calibración. Mientras más cercano a uno en valor absoluto sea este factor, más lineal es la curva de calibración. La linealidad depende de las condiciones de toma de los datos. [13] La linealidad se puede cuantificar mediante el coeficiente de correlación de la curva teórica ajustada a los puntos experimentales medidos sobre los estándares

3.5.2 SENSITIVIDAD

La sensibilidad corresponde a la capacidad instrumental para detectar, cuantificar y diferenciar valores de concentración relativamente cercanos. Este parámetro está relacionado con la pendiente de la curva de calibración. Mientras mayor sea esta, mayor será la sensibilidad, ya que una diferencia pequeña en concentración se traduce en un cambio relativamente grande de la señal lo que asegura su distinguibilidad. *ibid.*[13], página 108

3.5.3 LÍMITE DE DETECCIÓN

El límite de detección corresponde a la capacidad de un instrumento para distinguir en una señal real producto de la medición (un pico en LIBS) del ruido, pero se distingue del parámetro llamado relación señal-ruido. Puede decirse que el límite de detección (LDD) es la concentración más pequeña C_L que puede ser determinada por la técnica. Esta medida está relacionada con la relación señal - ruido, la linealidad y la sensibilidad, y se la puede calcular como $C_L = kS_{bi}m$, donde m es la pendiente de la curva de calibración a las concentraciones más bajas detectables por el equipo, S_{bi} es la desviación estándar de varias medidas hechas para la concentración más baja detectable, y k es un factor numérico escogido acorde al nivel de confianza deseado (este valor depende de la fiabilidad de la técnica, mientras las concentraciones medibles sean cada vez más bajas, este valor será más bajo). Para la concentración más pequeña detectable, se determina el valor más pequeño de señal que se tenga para una concentración determinada, ese valor puede ser determinado con cierta incertidumbre mediante $x_L = x_{bi} + kS_{bi}$, esta medida puede ser tanto como la señal como el área de cada pico que se analiza en un espectro. [64] *ibid.*[13], página 115

4 MÉTODO EXPERIMENTAL

Para los experimentos reportados en este trabajo, se usó un equipo LIBS del Laboratorio de Espectroscopia del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional y en algunos casos se construyeron arreglos experimentales dedicados. La descripción de estos equipos, así como preparación de muestras y los procedimientos de medición se desarrollan en este capítulo.

4.1 INSTRUMENTACIÓN

El equipo usado en el desarrollo de este trabajo fue un espectrómetro LIBS 2000+ de Ocean Optics Inc. (Dunedin, FI, USA), con un rango entre 200 *nm* a 1100 *nm* y una resolución de 0.1 *nm* en el ultravioleta y 0.3 *nm* en el infrarrojo. El sistema consiste de un láser Nd:YAG que emite hasta 250 *mJ* en cada pulso de 10 *ns*, con una longitud de onda de 1064 *nm*. Una cámara de video permite monitorizar el lugar de incidencia del láser. Una lente de 50 *mm* de distancia focal permite enfocar el haz del láser sobre la muestra. Esta lente está ubicada en un sistema de desplazamiento vertical que permite definir la posición del foco sobre la superficie de la muestra, o en la posición deseada. La misma lente es parte del sistema de imagen. La muestra se coloca sobre una plataforma provista de tornillos que permiten desplazarla sobre un plano horizontal, perpendicular a la dirección de incidencia del láser. Este movimiento que se usa para definir el punto de impacto del láser, se realiza manualmente.

El software utilizado para la colección y el análisis de datos es OOLIBS, y es provisto por el fabricante del instrumento. Un esquema del sistema LIBS utilizado se muestra en la Figura 13.

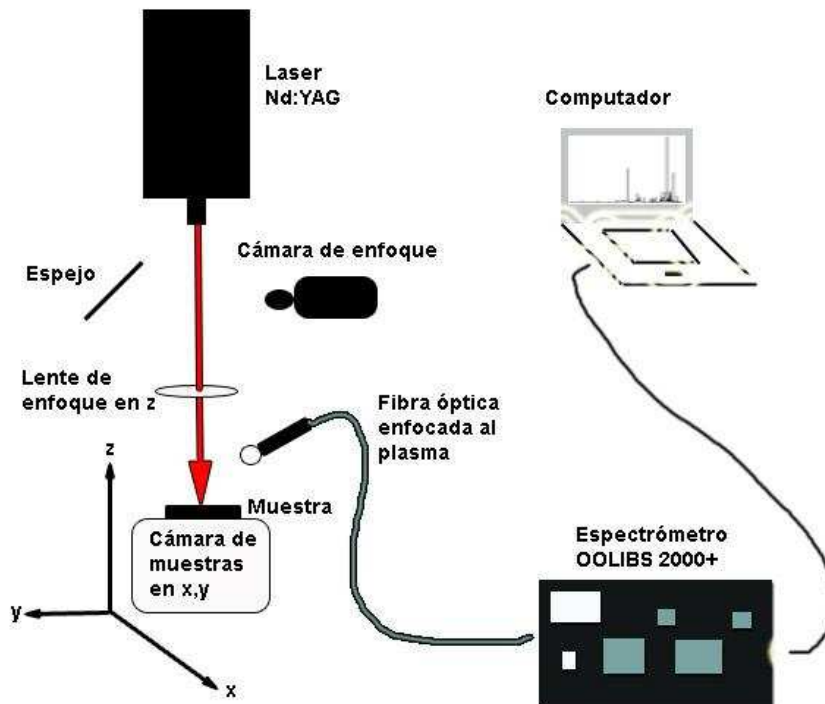


Figura 13 – Equipo LIBS usado en el laboratorio.

Adicionalmente, se usó un esquema con tornillos micrométricos para desplazar una muestra en el plano x-y, con la idea de mejorar la precisión en el disparo LIBS sobre el blanco a analizar. Conjuntamente con esto, se usó un osciloscopio digital (Tektronix 320) para las mediciones en el plasma. Estos experimentos son detallados en la sección 4.2.5.1 y 4.2.5.2 con el fin de caracterizar el plasma.

4.2 MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1 SELECCIÓN DE SUBSTRATOS

Para realizar las mediciones se hicieron depósitos de soluciones de sal y se dejaron secar para formar un depósito cristalino sobre el que se hizo el análisis

LIBS. Una parte importante del trabajo reportado consistió en la investigación y búsqueda del mejor sustrato analítico posible para realizar el depósito de la solución.

Los sustratos putativos que se analizaron fueron: policarbonato (de un CD), pastillas compactadas de carbón activado, una plancha de electrodo de grafito, una oblea de silicio, y una superficie de acero rayada con lápiz HB.

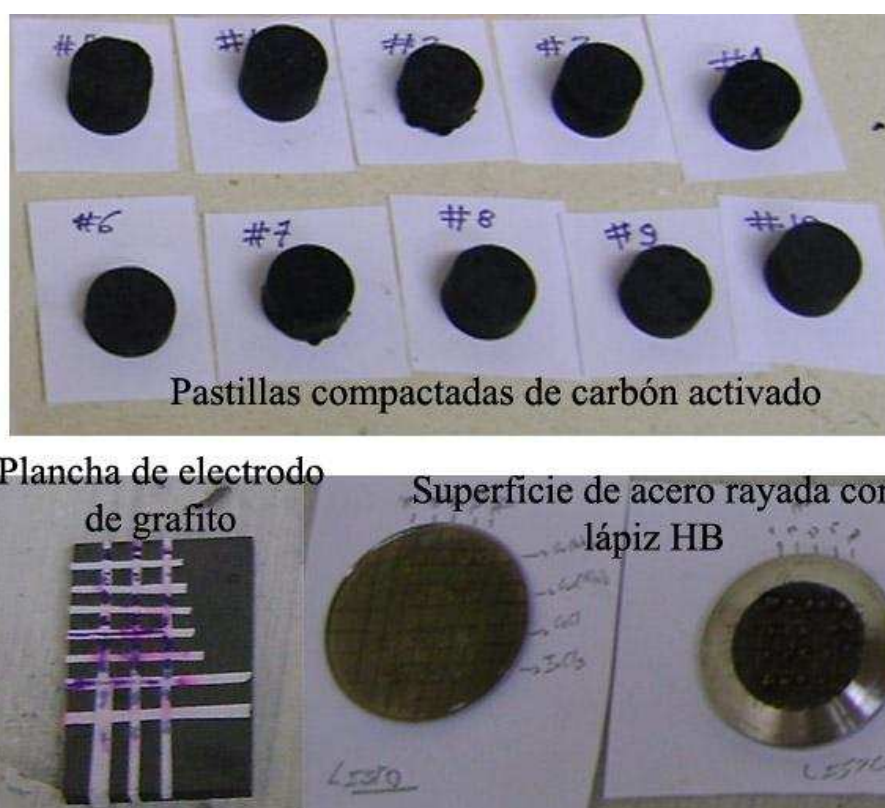


Figura 14 – Sustratos ejemplares comparados con la técnica LIBS

En la Figura 14 se muestran tres de las superficies usadas en el desarrollo de este trabajo.

4.2.2 PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS

4.2.2.1 Compactación del carbón activado

El carbón activado fue molido por alrededor de cuatro horas con un molino de bolas hasta tener el polvo más fino posible. Para fabricar las pastillas se usaron 10 gr de carbón activado y se añadió una pequeña porción de solución al 3% de aglomerante hecho a base de carboximetilcelulosa. El compuesto se puso en un troquel cilíndrico de 2.5 cm de diámetro por 5 cm de alto. Se prepararon 10 pastillas (Figura 14). El material en el troquel se compactó a diferentes presiones. Algunas de las pastillas se sinterizaron a una temperatura mayor a 300 °C por 4 horas para eliminar el material orgánico. En la Tabla 2 se muestra el detalle de las pastillas preparadas en el laboratorio.

Tabla 2 – Pastillas compactadas en el laboratorio.

| Pastilla | Presión (psi) | Sinterización |
|----------|---------------|---------------|
| #1 | 2000 | No |
| #2 | 2000 | Si |
| #3 | 2500 | No |
| #5 | 2500 | Si |
| #4 | 3000 | No |
| #7 | 3000 | Si |
| #8 | 3500 | No |
| #10 | 3500 | Si |
| #6 | 4000 | No |
| #9 | 4000 | Si |

4.2.2.2 Limpieza de substratos

Todos los substratos fueron limpiados con agua desionizada antes de realizar cualquier medición. Para esto, se usaron 500 μL de agua depositada con una pipeta y se secó la superficie con una secadora de cabello convencional. El principal resultado de este tratamiento fue la eliminación de Na y K de origen ambiental.

La oblea de silicio se limpió con una solución “piraña”, debido a sus pobres resultados iniciales en linealidad, y a problemas de hidrofobicidad que no permitían que se pueda mantener una gota de agua en su superficie sin ser dispersada. “Piraña” es una mezcla equimolar de ácido sulfúrico H_2SO_4 y agua oxigenada H_2O_2 que permite limpiar residuos orgánicos de substratos, debido a su carácter fuertemente oxidante. Esta solución es usada frecuentemente en la industria microelectrónica para remover residuos y es usada en cristalería debido a que no contamina con iones de metales pesados.[65] Al final se limpió la superficie con agua desionizada.

4.2.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras para este estudio como se dijo, se hicieron depositando alícuotas de las soluciones de los cationes sobre los sustratos indicados. Las soluciones de cationes se prepararon a diferentes concentraciones.

4.2.3.1 Sales y disoluciones

Las sales donoras de cationes incluidas en este estudio fueron provistas por Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), incluyeron Cloruro de sodio, NaCl , Cloruro de Bario, BaCl , Cloruro de Calcio, CaCl_2 , Nitrato de Cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Nitrato de estroncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Cloruro de Indio, InCl_3 , Cloruro de Potasio, KCl , Sulfuro de Litio, LiSO_4 , Cloruro de Rubidio, RbCl , y Cloruro de Cesio, CsCl . Las concentraciones utilizadas cada caso fueron 1, 3, 5, 10, 15, 25, 50, 75 y 100 ppm.

Adicionalmente, las soluciones acuosas de arsénico y cromo fueron provistas por el laboratorio de Aguas de la Escuela Politécnica Nacional. Los stock originales fueron diluidos en agua desionizada en concentraciones finales de 0.4, 0.6, 0.8, 1, 3, 6, 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 ppm.

Estas soluciones se hicieron a partir de un volumen conocido de la solución estandarizada aumentando agua desionizada, la razón de solución en un volumen conocido de agua se da por la siguiente relación:

$$x = \frac{C_f V_{H_2O}}{C_0 - C_f} \quad [4.1]$$

Donde x es el volumen a añadir en μl de la solución conocida, C_f es la concentración final o buscada en el trabajo en ppm , V_{H_2O} es el volumen de agua, y C_0 es la concentración inicial en ppm .

4.2.3.2 Depósitos

Para preparar los depósitos, se tomó 1 μl de las soluciones y se depositaron en los diferentes sustratos y se secaron. El tiempo de secado fue del orden de unos pocos minutos. La oblea de silicio presentó dificultades en este procedimiento, las gotas se regaron por todo el sustrato y no se pudo tener una cristalización correcta, por ello se usó un el método de limpieza con piraña indicado.

4.2.4 PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN

Para adquirir los espectros correspondientes a los cationes se obtuvo primero una imagen espectral del sustrato puro, como referencia del espectro como fondo que se tendría en el análisis. Estos espectros se adquirieron con energías finales por pulso de 62.5 y 87.5 mJ . Para las pastillas de carbón activado se tuvo que usar energías de 100 mJ y 125 mJ , debido a su poca sensibilidad. En todos los casos

se hicieron medidas en modalidad de un solo tiro y promedio de 5 tiros. En total, se tomaron 30 espectros para todas las superficies.

Para hacer una comparación analítica entre los sustratos, se hicieron mediciones disparando a los depósitos secados en los sustratos, a cada uno se lo disparó en modalidad de un solo tiro, y en promedio de 5 o 3 tiros. No se hicieron más disparos por punto para evitar extraer espectros de capas más profundas, que puede provocar la pérdida de señal en el promedio. Para hacer la caracterización inicial entre los sustratos, se usaron 5 concentraciones de las sales que fueron: 5, 10, 15, 25, 75 ppm. Con este número de puntos se pudo establecer el nivel de confiabilidad, linealidad y sensibilidad de los diferentes sustratos.

Para los experimentos más detallados sobre la superficie de acero rayada con lápiz HB, se depositó 1 μL de las soluciones de sales de LiSO_4 , RbCl , BaCl_2 y $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, con nueve concentraciones para cada una. Se tomaron 5 espectros de las tres primeras sales con un promedio de 5 disparos del láser, y para la sal de estroncio se tomaron tres espectros con un promedio de 3 disparos del láser, debido a la pobre respuesta e insuficiente respuesta de la sal de estroncio.

4.2.5 MEDICIONES EN EL PLASMA

Para los experimentos tendientes a hacer la caracterización de la opacidad y evolución temporal del plasma, se usaron soluciones saturadas en agua de las sales de KCl y CsCl .

En la Figura 15 se muestra el depósito secado de CsCl en una placa de acero donde se puede apreciar el tipo de depósito que se crea.



Figura 15 – Depósito de una solución saturada de CsCl en agua desionizada para el experimento de auto-absorción.

Las muestras usadas para el experimento de la sonda de Langmuir fueron un pedazo de piedra pómez procedente del volcán Quilotoa, un pedazo de lata de aluminio, una muestra de madera balsa, un pedazo aluminio reciclado por fundición, y superficies de acero. Los experimentos y el análisis se centraron finalmente en el acero, debido al substrato escogido como el mejor en este trabajo.

4.2.5.1 Caracterización de la Auto-absorción

Para el experimento tendiente a caracterizar la auto-absorción se construyó un arreglo experimental utilizando, un espejo semiesférico y otro en forma de esquina de un cubo (conocido como retroreflector) para reflejar la luz de vuelta. El sistema contó con un arreglo de desplazamiento micrométrico en las direcciones x-y, y uno de menor precisión en la dirección z. Este esquema experimental se muestra en la Figura 16.

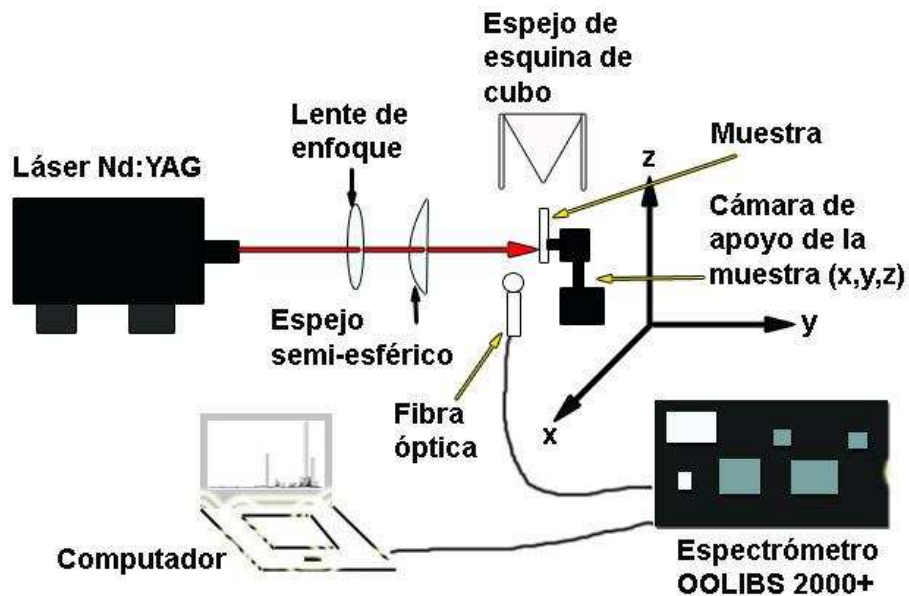


Figura 16 – Esquema experimental para el experimento de auto-absorción.

Para la adquisición de los espectros se utilizó el espectrómetro LIBS 2000+. Los sistemas con los que se trabajó en este experimento fueron 1) KCl con intensidades de 75 y 150 *mJ*, y 2) CsCl con intensidades de 100 y 200 *mJ*. En cada caso, se tomaron espectros sin espejos y espectros con los dos espejos, para su respectiva comparación.

4.2.5.2 Sonda de Langmuir

Para intentar medir las temperaturas y el comportamiento temporal del plasma a presión ambiente se usa un esquema de sonda de Langmuir, que se construyó cómo se describe a continuación.

Se usaron agujas de costura comunes como electrodos de punta de prueba y se introdujeron en la zona del plasma. Se colocó la aguja de tal manera que el láser no impacte sobre esta y la ablacione, introduciendo iones extraños en el plasma. En la Figura 17 se muestra un esquema del sistema de medición.

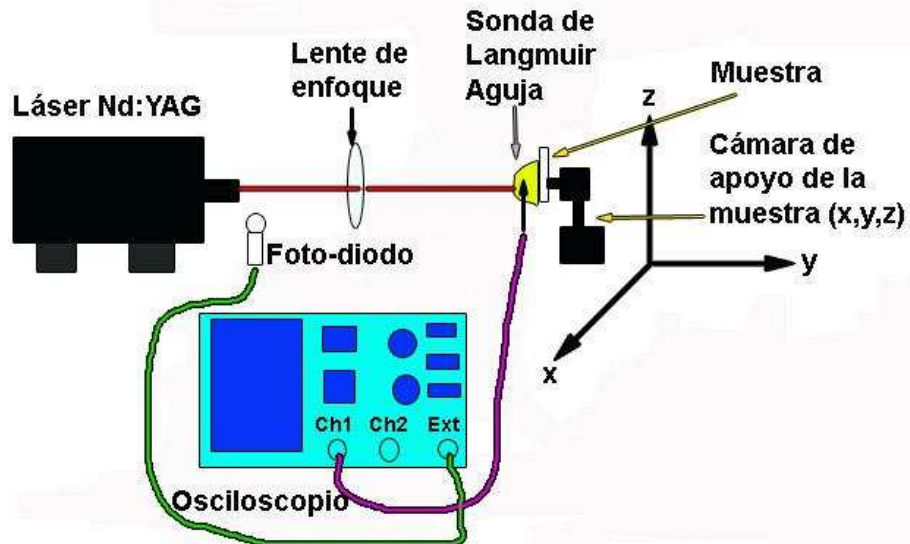


Figura 17 – Esquema experimental de la sonda de Langmuir.

Las diferencias de potencial creadas por la corriente iónica en su avance desde el punto de impacto del láser se midieron con un osciloscopio digital (Tektronix 320). En este instrumento, el canal uno se conectó a la aguja. Para iniciar la medición el trigger externo se activó con ayuda que un fotodiodo interpuesto a la salida la cabeza láser.

5 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Figura 18 se muestra un típico espectro de BaCl_2 obtenido a partir de un depósito de sales sobre un sustrato de acero rayado con lápiz. En este espectro se puede observar la multitud de líneas espectrales que se obtiene bajo condiciones de relativa buena sensibilidad y para concentraciones intermedias. Este espectro particular se mantiene para un promedio de cuatro disparos del láser en el mismo sitio. En la figura se pueden apreciar los tres picos principales del bario que se usaron en el procedimiento de análisis

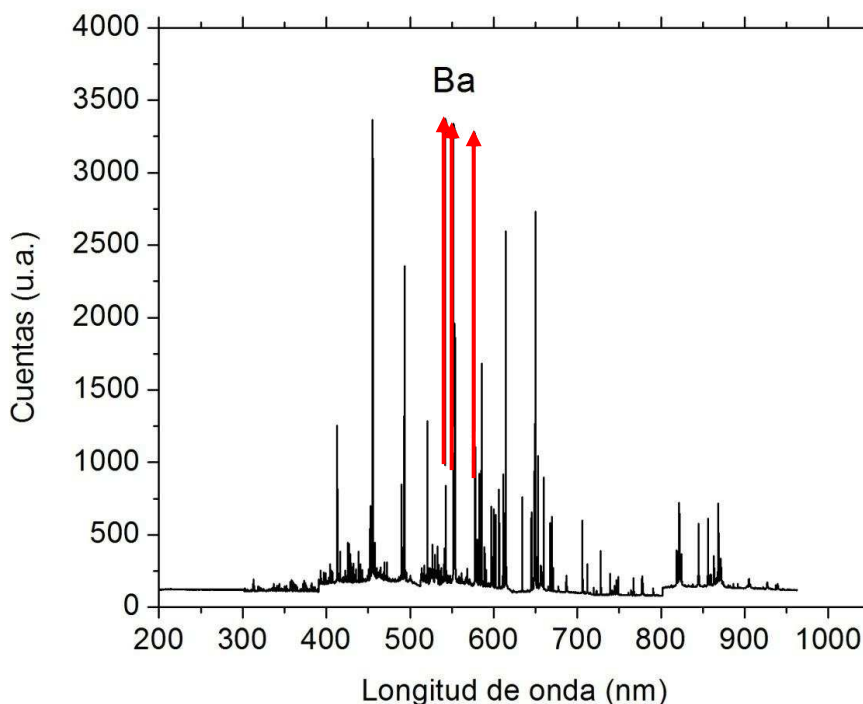


Figura 18 – Espectro promediado de 4 disparos del láser de BaCl_2 , con 62.5 mJ de intensidad del láser; se resaltan tres picos principales de Ba de la sal.

La Figura 19 muestra una ampliación del espectro anterior para la zona de los picos principales del bario.

Con este tipo de espectro se pudo realizar la comparación analítica entre sustratos, y también, posteriormente la construcción de las respectivas curvas de calibración para cada elemento de interés.

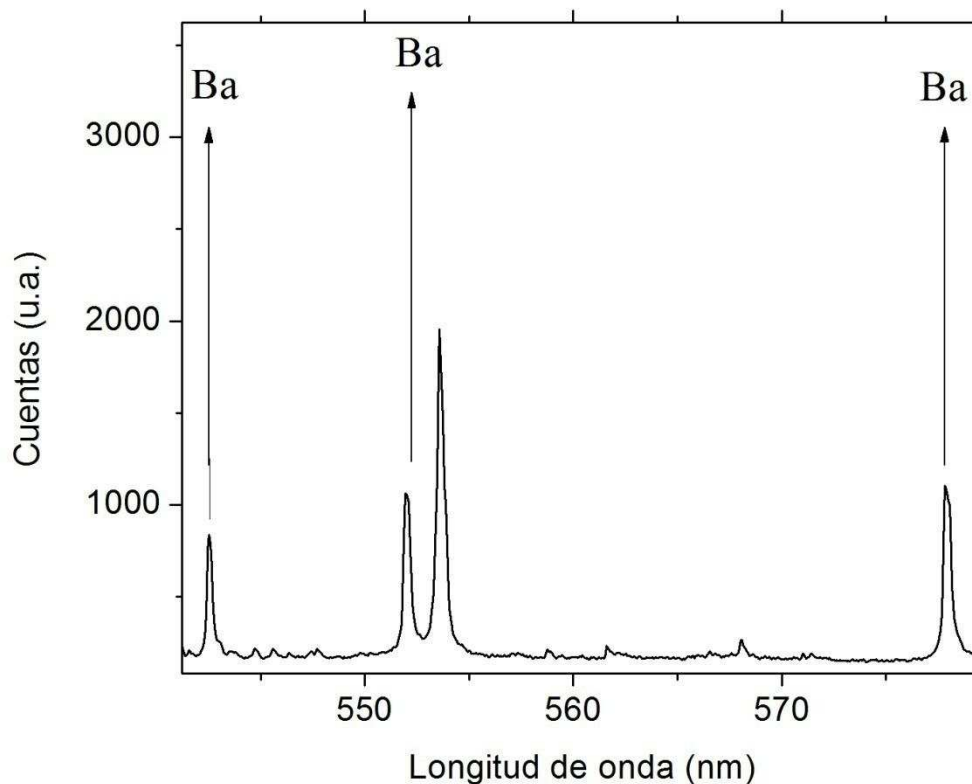


Figura 19 – Picos de Ba del espectro de la Figura 18.

5.1 RESULTADOS SOBRE LA SELECCIÓN DE SUBSTRATOS

Los sustratos analizados tuvieron diferentes comportamientos analíticos. El comportamiento general de un sustrato se evaluó en términos de su sensibilidad, su linealidad, y su rendimiento general. En lo que sigue se resumirá las observaciones realizadas con los experimentos correspondientes.

Los parámetros indicados se mezclan directamente en las curvas de calibración preparadas para los diferentes casos. Así, para una curva de calibración buena se puede tener una buena linealidad, es decir un buen coeficiente de correlación con un ajuste lineal, una buena sensibilidad, caracterizada por la pendiente de esta curva, y finalmente se puede estimar el límite de detección analizando el comportamiento de las curvas para los valores de menor concentración incluidos

en el experimento. Lo contrario ocurrirá para curvas de calibración poco satisfactorias. En lo que sigue la discusión será en forma general integrando estos conceptos.

De acuerdo con los criterios indicados, el peor resultado analítico se obtuvo para todos los sustratos fabricados en base de pastillas de carbón activado compactado. Las mediciones sobre este sustrato se caracterizaron por su poca sensibilidad y linealidad. Esto es evidente en la Figura 20 donde la dispersión de los puntos experimentales frente a la curva de ajuste es evidente. Se puede argumentar que este resultado se debe a la alta porosidad que la superficie presenta. Esto provoca que las soluciones depositadas sobre la misma se filtren hacia el interior de la pastilla dejando muy poco material sobre la superficie de la misma. En general, debido a esto, se tuvo que trabajar con intensidades altas del láser (cercas a 175 mJ), lo cual producía un ruido espectral alto y dificultaba el análisis.

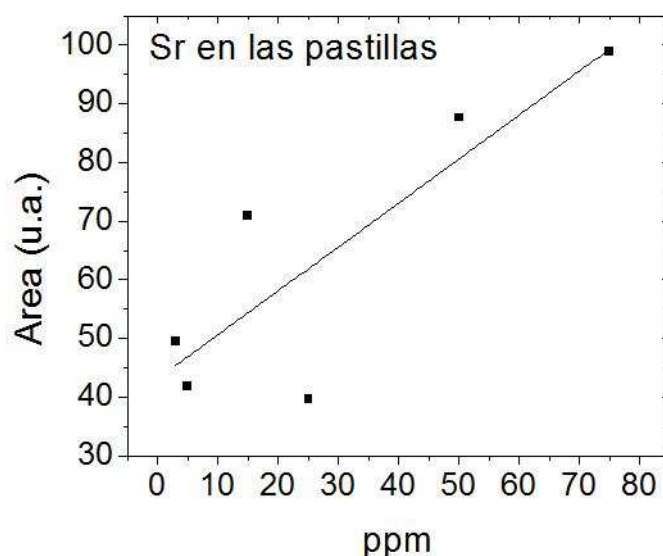


Figura 20 – Área pico en 640.83 nm analizado del Sr vs la concentración de cada uno, es evidente la no linealidad para el sustrato de una pastilla compactada de carbón activado.

En los primeros análisis sobre la oblea de silicio sin tratamiento de limpieza con piraña los resultados fueron similarmente pobres. Sin embargo, luego de la limpieza con esta solución la superficie de silicio presentó una excelente

sensibilidad, en el sentido de que en prácticamente todos los casos analizados se logró obtener buenos espectros. Es decir, siempre se pudo observar buenos picos para los cationes analizados. Este cambio se debió a que la limpieza permitió modificar las condiciones de hidrofobicidad de la superficie, de tal forma que los depósitos de sal se hicieron de mejor manera. Esto no se tradujo en una buena linealidad o sensibilidad analíticas debido a que las curvas de calibración construidas para este sistema mostraron enorme variabilidad y gran dispersión de resultados. En este caso, resulta obvio que este tipo de superficie analítica tiene gran potencial para los análisis de fingerprinting pero no para los efectos de cuantificación.

Un sustrato con resultados intermedios fue la superficie de policarbonato. El análisis de los resultados para este sustrato permitió determinar una linealidad y una sensibilidad buenas, pero no tanto como las superficies de lápiz HB y la plancha de grafito. Una dificultad para esta superficie es su transparencia. Debido a esta condición el láser puede penetrar más allá de la superficie lo cual dificulta un poco el procedimiento experimental.

Los mejores resultados experimentales en términos de su “performance” analítica se observaron para la plancha de grafito y la superficie de acero rayado con lápiz. En el primer caso, esta situación ha sido ya reportado en la literatura por Randall et al,[54] y en cierto sentido entonces, era de esperarse. La superficie de acero rayada con lápiz se introduce por primera vez en este trabajo, y resulta satisfactorio que un sistema tan sencillo de preparar y de obtener entregue resultados de este nivel.

Un resumen de los resultados obtenidos en estos experimentos para caracterizar los sustratos se presenta en la Tabla 3. Esta tabla detalla las condiciones de linealidad, sensibilidad y límite de detección estimados para los casos indicados anteriormente. La sensibilidad se reporta en esta tabla en función de las pendientes de las curvas de ajuste. Los valores del límite de detección corresponden a observaciones sistemáticas aunque no cuantitativas del comportamiento de las mismas curvas.

Tabla 3 - Resultados obtenidos al analizar los diferentes sustratos con los diferentes criterios de selección de sensibilidad y linealidad (R: coeficiente de correlación, A: Intensidad de la señal LIBS dividido para el background definido para la menor concentración (sensibilidad a bajas concentraciones), λ : longitud de onda, y σ el error.

| Substrato | Sal | λ (nm) | Elemento | Linealidad | sensibilidad | |
|--------------------------------|----------|----------------|----------|------------|-----------------------|-------------|
| | | | | R | Pendiente $\pm\sigma$ | A en (3ppm) |
| Wáfer de silicio | LiSO4 | 670.78 | Li | 0.527 | NO | 26.210 |
| | Sr(NO3)2 | 640.85 | Sr | 0.512 | NO | 1.689 |
| | CaCl2 | 643.91 | Ca | 0.985 | 4.483 \pm 0.25 | 1.225 |
| | RbCl | 780.027 | Rb | -0.113 | NO | 12.197 |
| Plancha de Grafito | LiSO4 | 670.78 | Li | 0.303 | NO | 19.724 |
| | Sr(NO3)2 | 707.08 | Sr | 0.957 | 0.804 \pm 0.08 | 13.892 |
| | CaCl2 | 643.91 | Ca | 0.934 | 0.975 \pm 0.12 | 1.449 |
| | RbCl | 780.027 | Rb | NO | NO | NO |
| Policarbonato | LiSO4 | 670.78 | Li | 0.435 | NO | 60.667 |
| | Sr(NO3)2 | 640.85 | Sr | 0.906 | 1.942 \pm 0.28 | 5.280 |
| | CaCl2 | 643.91 | Ca | 0.829 | 1.742 \pm 0.35 | 2.552 |
| | RbCl | 780.027 | Rb | 0.753 | 5.994 \pm 1.49 | 12.735 |
| Pastillas de carbón compactado | LiSO4 | 670.78 | Li | NO | NO | NO |
| | Sr(NO3)2 | 640.85 | Sr | 0.656 | 0.749 \pm 0.23 | 1.435 |
| | CaCl2 | 643.91 | Ca | NO | NO | NO |
| | RbCl | 780.027 | Rb | NO | NO | NO |
| Lápiz HB | LiSO4 | 670.78 | Li | 0.768 | 17.532 \pm 2.53 | 5.667 |
| | Sr(NO3)2 | 640.85 | Sr | 0.949 | 13.555 \pm 0.95 | 1.738 |
| | BaCl2 | 552.88 | Ca | 0.515 | NO | 5.036 |
| | RbCl | 780.027 | Rb | 0.781 | 8.631 \pm 2.23 | 1.978 |

En la Tabla 3 se muestran los resultados del comportamiento lineal y sensitivo de los diferentes sustratos, NO significa un pobre comportamiento lineal, y si el coeficiente de correlación es menor a 0.6 no se lo consideró lineal en este estudio.

En la Figura 21 se muestra la variación del pico de estroncio (a 707.032 nm) para los diferentes sustratos analizados. Esta imagen sirve para dar cuenta de la sensibilidad relativa de los diferentes sustratos frente a este elemento. Se encontraron comportamientos similares para otros cationes. Como consecuencia de este resultado se puede establecer una expectativa de mayor sensibilidad para aquellos sustratos en los cuales el pico es de mayor altura. Por supuesto, es necesario indicar nuevamente la situación peculiar que se observó para las pastillas de carbón, la cual se puede evidenciar claramente en este gráfico.

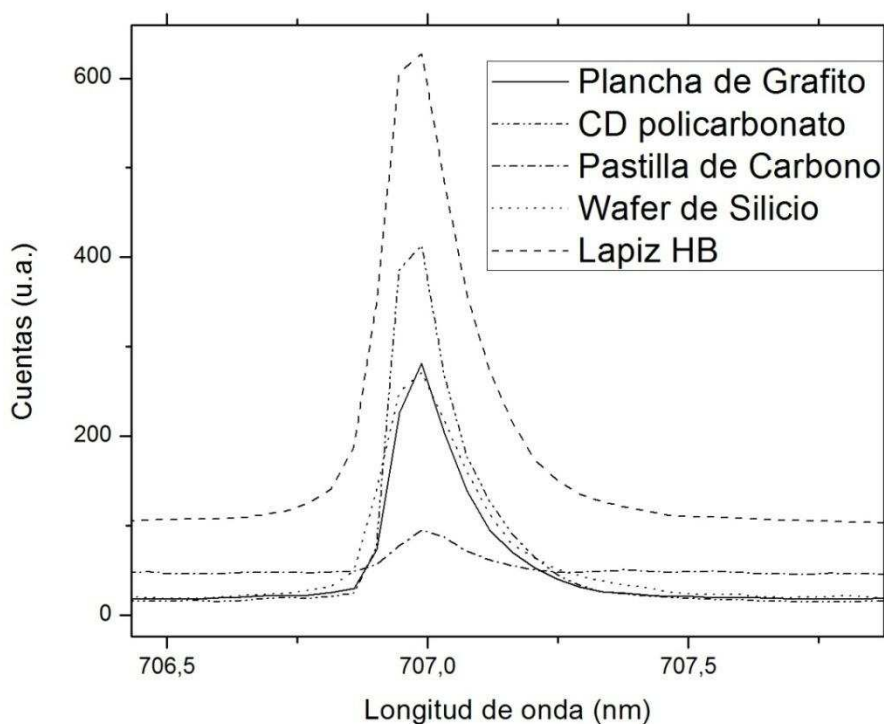


Figura 21 – Intensidad del pico de Sr en 707.032 nm para los 5 diferentes sustratos analizados.

Los picos presentados en la Figura 22 se obtuvieron normalizando los espectros respectivos, esto es, dividiendo la intensidad relativa correspondiente al pico indicado para un pico de referencia del Sr, en este caso, fue el pico de 707.032 nm . Adicionalmente se restó el fondo espectral correspondiente a los sustratos puros de los espectros obtenidos.

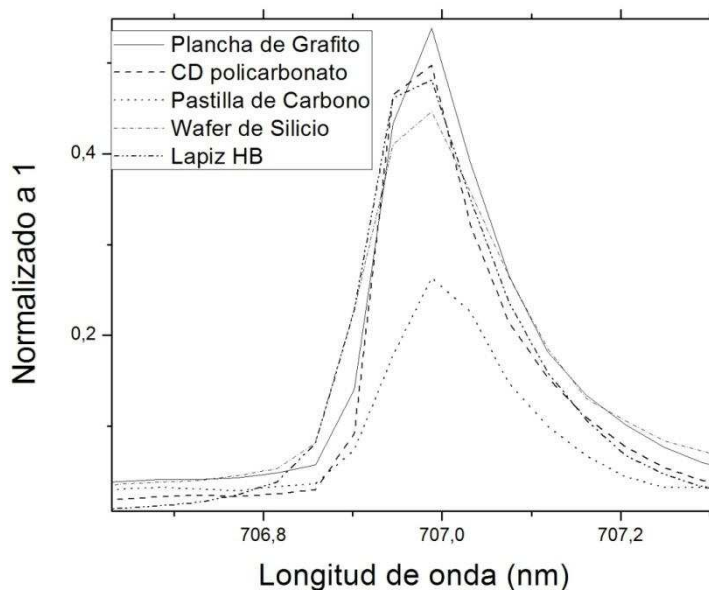


Figura 22 – Espectro normalizado para el pico de Sr en 707.032 *nm* con relación a los demás sustratos.

Un interesante resultado se presentó en el caso de las pastillas de carbón activado cuando se comparan la altura absoluta del pico de carbono en 247.94 *nm*, en función de la presión a la que fueron sometidas las pastillas. La Figura 23 muestra que a mayor presión de compactación, esto es a mayor densidad esperado de la pastilla, la intensidad de este pico es mayor. Esto podría deberse a la relación entre el tamaño del spot sobre la superficie de la muestra con el tamaño final de los granos en la superficie. Esto muestra una potencial utilidad de LIBS para el análisis de micro estructuras sobre superficies heterogéneas.

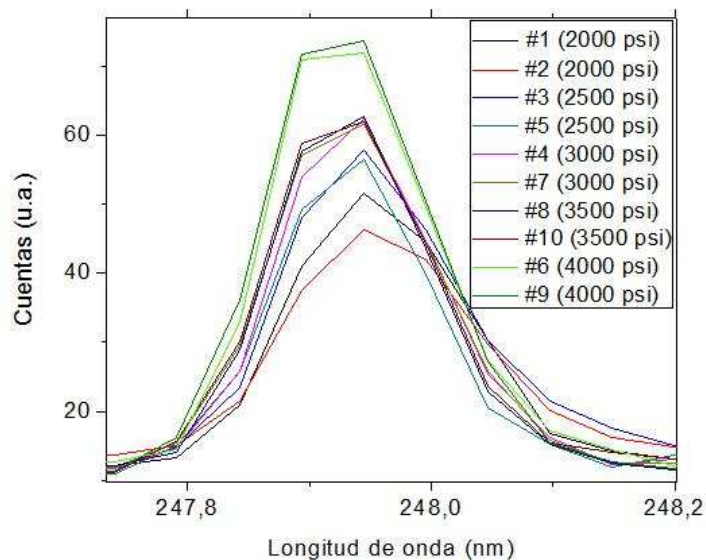


Figura 23 – Comparación entre las diferentes pastillas de carbón activado compactado. Las pastillas #9 y #6 que corresponden a las de mayor presión tienen una señal LIBS muy similar y de mayor intensidad con respecto a las demás pastillas, y así para las pastillas de menor presión #1 y #2 tienen menor intensidad en la señal LIBS. Los números de pastilla indicados aquí, #1, #2, etc., corresponden a aquellos reportados en la Tabla 2.

5.2 CARACTERÍSTICAS ESPECTRALES

5.2.1 PICOS ELEGIDOS POR ELEMENTO

Para el análisis de cada catión, fue necesario definir ciertos picos referenciales principales. Los picos de referencia usados en este estudio se obtuvieron de las bases espectrales correspondientes al programa OOLIBS y a la base espectral del NIST.[51] El listado de estos picos por elemento se incluye en la Tabla 4.

Tabla 4 – Selección de picos analizados en el estudio de los substratos, en primera instancia fueron los que presentaron mayor sensibilidad.

| Sal | Elemento | λ (nm) |
|------|----------|----------------|
| NaCl | Na | 589.05 |

| | | |
|-----------------------------------|----|--------|
| BaCl ₂ | Ba | 649.72 |
| CaCl ₂ | Ca | 643.87 |
| Cu(NO ₃) ₂ | Cu | 324.86 |
| Sr(NO ₃) ₂ | Sr | 640.83 |
| InCl ₃ | In | 325.71 |
| KCl | K | 766.48 |
| LiSO ₄ | Li | 670.82 |
| RbCl | Rb | 780.03 |
| CsCl | Cs | 852.19 |

Una vez definido el mejor sustrato, se procedió a caracterizar con mayor detalle sus capacidades analíticas. En este caso para las cuatro sales indicadas anteriormente, los picos elegidos para el análisis detallado se muestran en la Tabla 5. El objetivo de en esta parte del trabajo será preparar curvas de calibración para un número mayor de valores de concentración de los cationes. De esta manera, se logra definir con mayor calidad estadística los criterios analíticos.

Tabla 5 – Longitudes de onda de los picos analizados en la caracterización de los cationes de las sales analizadas, en *nm*.

| Sal | LiSO ₄ | Sr(NO ₃) ₂ | BaCl ₂ | RbCl |
|-----------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|---------|
| Elemento | Li | Sr | Ba | Rb |
| Pico 1 | 610.365 | 460.733 | 553.548 | 420.883 |
| Pico 2 | 670.79 | 640.847 | 652.731 | 780.027 |
| Pico 3 | 812.78 | 650.4 | 659.533 | 794.76 |
| Pico 4 | | 707.01 | 705.994 | |
| Pico 5 | | | 728.03 | |

Para el caso del arsénico solo se pudo encontrar un pico característico con una longitud de onda de 228.812 *nm*.

5.2.2 BACKGROUND O FONDO ESPECTRAL DE LOS SUBSTRATOS

El nivel del fondo espectral, esto es la forma y altura de la línea base generada por el material del substrato puede afectar sustancialmente la cuantificación. En algunos casos, esto corresponde al llamado ruido químico, que en últimas, provoca que la intensidad relativa del catión que se quiera analizar aumente o disminuya relativo al tamaño natural. Este tipo de fenómeno, puede afectar tanto la medida de altura o área del pico en cuestión, afectando la cuantificación, o al rango dinámico de la técnica. Un ejemplo de esto se muestra en la Figura 24 para el substrato de oblea de silicio con el espectro de la sal de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, a una concentración de 75 ppm. El efecto del ruido químico es evidente en este espectro en la forma del área sombreada debajo de la línea del espectro. En particular, se puede inferir que los picos que se levantan sobre las zonas con mayor número de cuentas de base, esto es, sobre los sitios de la línea de background son más altos, tendrán áreas mayores que las que ocurren naturalmente.

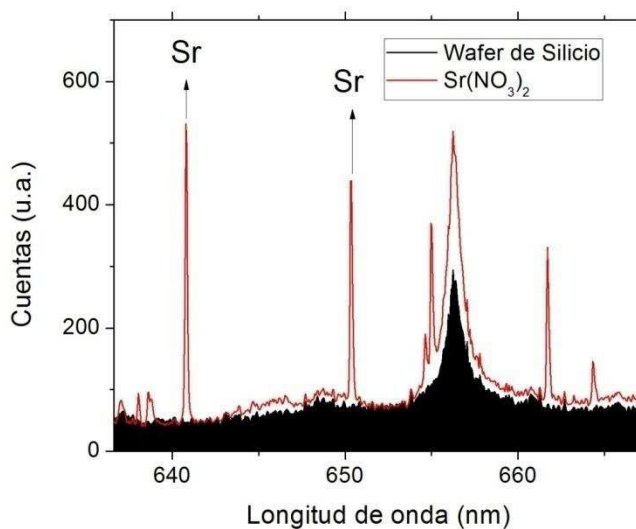


Figura 24 – Efecto del ruido de fondo (el área oscura) en la cuantificación del catión de Sr para una sal de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (línea continua roja), debido a la composición química de la oblea de silicio. Las áreas en negro debajo de las líneas espectrales incrementan la intensidad de las mismas y condicionan la cuantificación.

5.2.3 COMPARACIÓN DE ANÁLISIS ENTRE ÁREAS E INTENSIDAD

Una pregunta natural a realizarse cuando se pretende hacer la cuantificación a partir de los picos espectrales de un catión, es si se debe usar el área de pico o su altura. El principio, el área del pico corresponde a la luz emitida por todos los iones o átomos involucrados en el proceso de emisión. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, es mucho más fácil medir las alturas que las áreas de los picos. En este trabajo, se comparó las curvas de calibración construidas usando las áreas y las alturas. Los resultados obtenidos muestran que no hay grandes diferencias en términos de la linealidad o la sensibilidad en ambos casos. Sin embargo, es importante notar que se requiere considerar en ambas situaciones el nivel background, como se indicó. En la Figura 25 se muestran los valores obtenidos para la altura y para el área para un pico del estroncio. Se puede ver una evidente correlación para las unidades consideradas, se puede observar que los valores correspondientes a la altura que siempre están por encima de aquellos para el área.

La razón de esto, es presumiblemente, que en todo el rango espectral registrado, los picos tienen aproximadamente la misma anchura. La anchura en este caso está limitada no por la física del plasma, si no por la resolución espectral del espectrómetro utilizado.

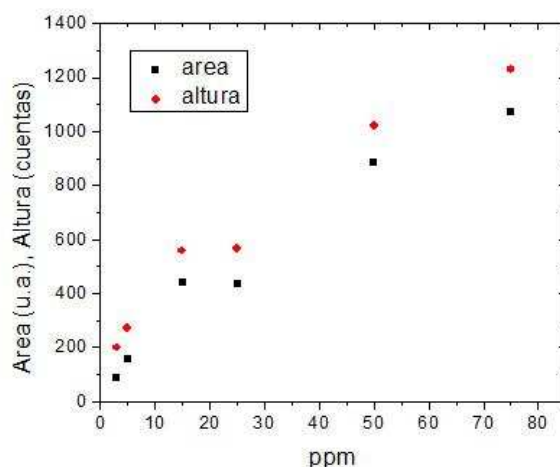


Figura 25 – Comparación de análisis entre área y altura, analizados en la superficie de acero rayado con lápiz HB para la sal de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

5.2.4 CURVAS DE CALIBRACIÓN

Las curvas de calibración mostradas en la Figura 26 se obtuvieron del substrato de acero rayado con lápiz HB, para las 9 diferentes concentraciones mencionadas en el procedimiento experimental. El análisis consistió en evaluar todos los picos de los cationes de las sales mostrados en la Tabla 4. Esto se hizo para ver el comportamiento lineal de pico a pico elegido por elemento.

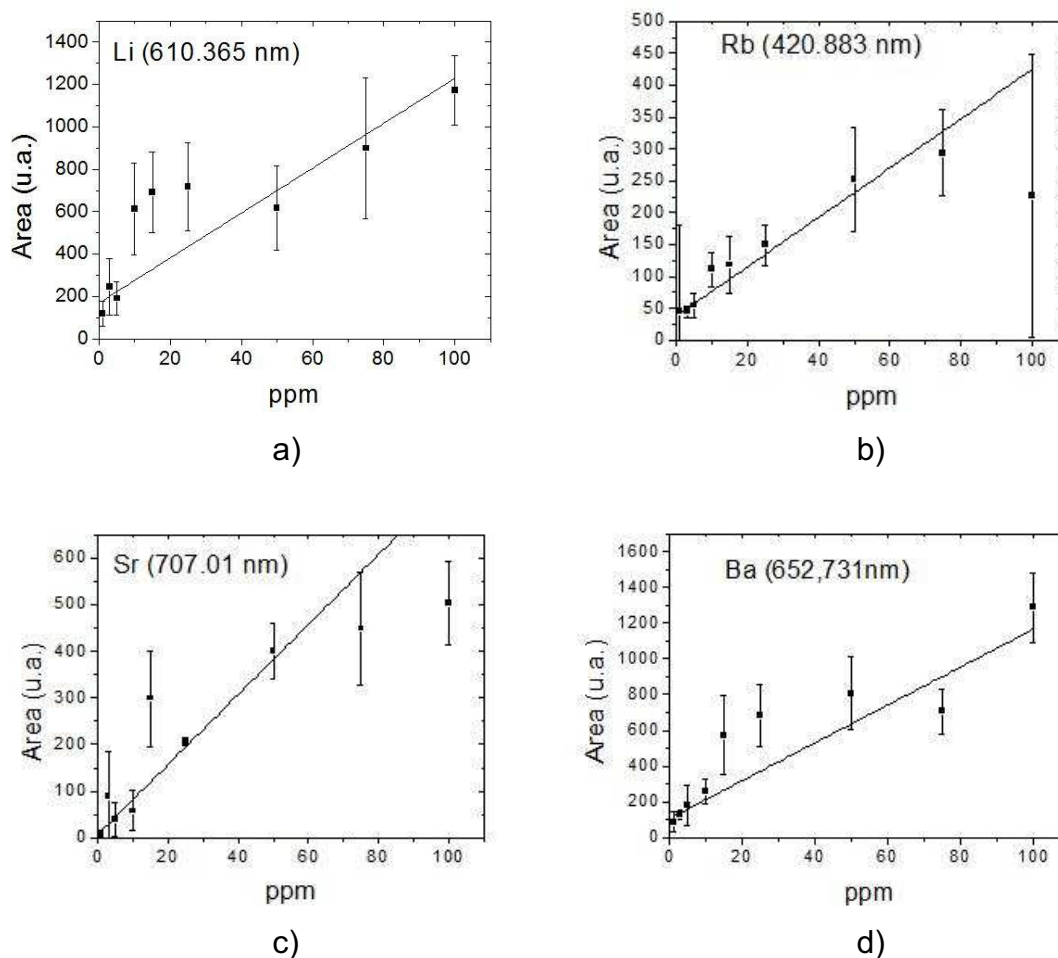


Figura 26 – Curvas de calibración obtenidas utilizando el método de remoción de outliers para a) el litio ($R = 0,80$, $P = 10,59$), b) el rubidio ($R = 0,88$, $P = 3,88$), c) el estroncio ($R = 0,947$, $P = 7,51$) y, d) el bario ($R = 0,86$, $P = 10,60$). R es el coeficiente de correlación y P es la pendiente de la curva.

Como se puede apreciar en la Figura 26, las curvas de calibración indicadas son de diversa calidad. La linealidad, relacionada con la tendencia a reflejar la concentración de la solución, y caracterizada por el coeficiente de correlación R, es satisfactoria en algunos casos. La sensibilidad de cada una es muy diferente, esto lo vemos en su pendiente de la curva de cada elemento analizado. En la Tabla 6, se muestran los resultados obtenidos para las cuatro sales finales, las que se usaron en el substrato de acero rayado con lápiz HB. En todos los casos, la presencia de barras de error significativas es evidente. Aún así, está claro, que la metodología introducida es prometedora.

Tabla 6 – Coeficientes de correlación de los picos de las 4 últimas sales analizadas.

| | LiSO₄ | <i>Error</i> | Sr(NO₃)₂ | <i>Error</i> | BaCl₂ | <i>Error</i> | RbCl | <i>Error</i> |
|------------------|-------------------------|--------------|---------------------------------------|--------------|-------------------------|--------------|----------------|--------------|
| | (Li) | | Sr | | Ba | | Rb | |
| Pico 1 | 610.365 | | 460.733 | | 553.548 | | 420.883 | |
| Corte | 169.732 | 52.358 | 420.047 | 124.334 | 765.869 | 68.145 | 37.765 | 6.293 |
| Pendiente | 10.592 | 1.841 | 19.149 | 3.282 | 21.330 | 3.040 | 3.867 | 0.501 |
| R | 0.801 | | 0.805 | | 0.858 | | 0.880 | |
| Pico 2 | 670.790 | | 640.847 | | 652.731 | | 780.027 | |
| Corte | 860.251 | 100.705 | 15.869 | 24.746 | 106.369 | 26.730 | 106.137 | 24.432 |
| Pendiente | 13.190 | 2.533 | 15.146 | 1.354 | 10.598 | 1.482 | 9.486 | 0.696 |
| R | 0.766 | | 0.939 | | 0.862 | | 0.959 | |
| Pico 3 | 812.780 | | 650.4 | | 659.533 | | 794.76 | |
| Corte | 16.944 | 7.530 | 11.600 | 16.680 | 94.771 | 22.496 | 68.270 | 15.061 |
| Pendiente | 4.205 | 0.659 | 11.517 | 0.952 | 9.016 | 1.439 | 5.400 | 0.375 |
| R | 0.832 | | 0.948 | | 0.827 | | 0.963 | |
| Pico 4 | | | 707.01 | | 705.994 | | | |
| Corte | | | 7.303 | 12.140 | 84.846 | 18.523 | | |
| Pendiente | | | 7.510 | 0.624 | 5.621 | 0.850 | | |
| R | | | 0.947 | | 0.842 | | | |
| Pico 5 | | | | | 728.030 | | | |
| Corte | | | | | 62.834 | 10.619 | | |
| Pendiente | | | | | 3.718 | 0.653 | | |
| R | | | | | 0.797 | | | |

Los fenómenos físicos que influyen de mayor manera en la calidad de las curvas de calibración, se han discutido arriba. Dado que en ciertos casos estos están

fuera de control del experimentador, como es el caso de las fluctuaciones del láser, y el tamaño de los cristales individuales en los depósitos sobre sustratos, es necesario trabajar con los procedimientos estadísticos que subyacen a la construcción de las curvas de calibración.

En este trabajo se introduce un método para el tratamiento de outliers, esto es, de aquellos valores extremos que afectan de mayor manera la promediación e introducción a la mayor variabilidad. La remoción de outliers es un procedimiento conocido y aceptado en estadística. En este caso, se introduce una manera para definir qué es un valor outlier, en términos de los valores medios obtenidos para mediciones en valores de concentración adyacentes al del punto tratado. Esto se explica en más detalle debajo. La idea detrás de este método está relacionada con la diversidad de tamaños de cristal que se forman en los depósitos de las sales. Si el láser impacta un cristal pequeño, se esperan picos característicos de menor altura. Si en cambio, el plasma se genera a partir cristales más grandes, una mayor cantidad de luz se recoge. Esto provoca la dispersión de valores de altura y de área correspondiente a un pico particular. Este efecto, asumimos, domina frente a otros como la fluctuación en la fluencia del láser, por ejemplo. Así mismo, resulta claro que sustratos con diferentes características físicas en su superficie producirán diferentes tamaños de cristales con diferentes distribuciones de tamaños, dependiendo de factores como su hidrofobicidad o rugosidad superficiales.

5.2.5 ELIMINACIÓN DE OUTLIERS

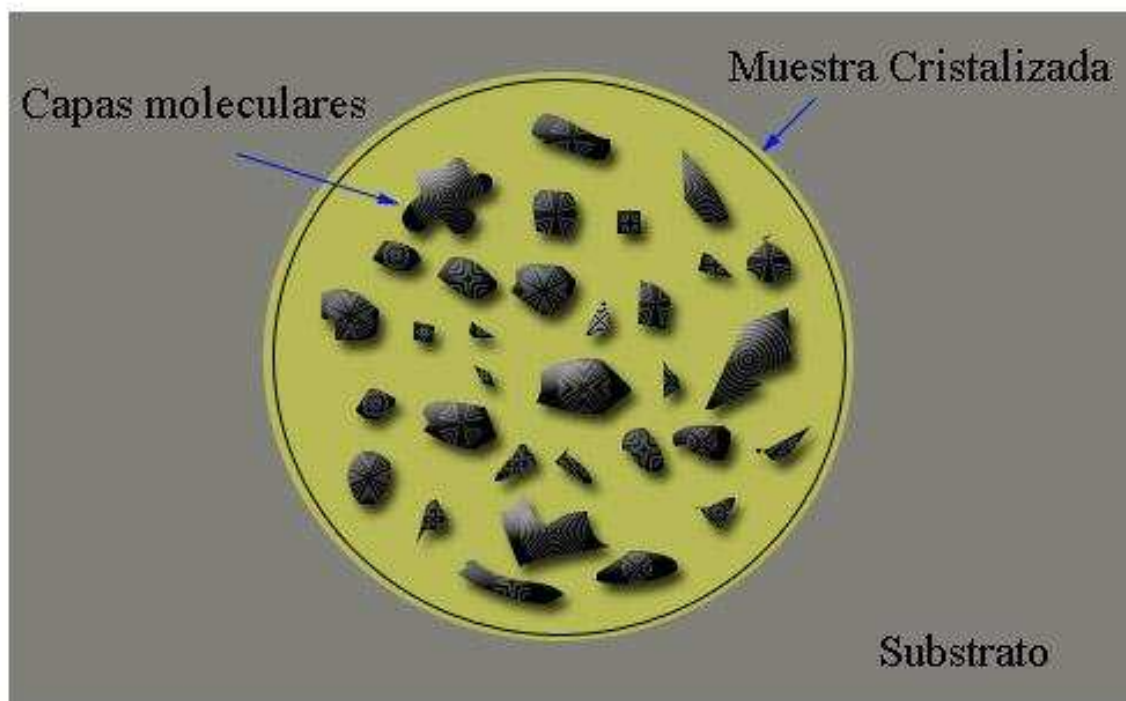


Figura 27 – Representación de la diversidad de tamaños de cristales producida por la deposición y secado subsecuente de la solución salina en el sustrato. Cada sustrato producirá tamaños y distribuciones de tamaños diferentes según sus propiedades superficiales.

En base a lo indicado anteriormente, se definió la siguiente heurística para la remoción de outliers:

- 1) Se colectaron múltiples espectros a partir de la muestra particular. Se almacenaron tanto los espectros correspondientes a un solo disparo, como un promedio general provisional para cada sustrato y para cada concentración.
- 2) Se compararon nuevamente cada uno de los espectros particulares con los promedios provisionales calculados. Si el área del pico particular bajo análisis es mayor que el área del promedio provisional correspondiente a la concentración inmediatamente superior, el espectro se elimina.

3) Así mismo, si el área del pico es menor que el área del promedio provisional correspondiente a la concentración inmediatamente inferior, el espectro se elimina.

4) finalmente, se recalculan los valores promedio correspondientes a cada concentración para cada pico analizado, en función de los espectros que permanecen.

Para garantizar el Valor analítico de este procedimiento es necesario coleccionar suficientes espectros individuales para cada concentración, ya que, bajo las condiciones de LIBS, eventualmente el número de espectros rechazados puede ser muy grande.

Un ejemplo de la aplicación de este método se muestra a continuación para la sal de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ en un sustrato de acero rayado con lápiz. El análisis se restringe a 4 espectros nada más para los cuatro picos de estroncio, para facilitar explicación.

5.2.5.1 Ejemplo: tratamiento de Outliers para el estroncio

La Figura 28 muestra la situación original para el análisis de esta sal. La pobre calidad de la curva de calibración es evidente por la dispersión de valores y el gran tamaño de las barras de error.

Una vez que tenemos el promedio de todas las áreas de los picos analizados para la sal, vemos los puntos en la recta que afectan mayormente a la linealidad, y analizamos sus áreas, como se puede ver en la Tabla 7 y Figura 28:

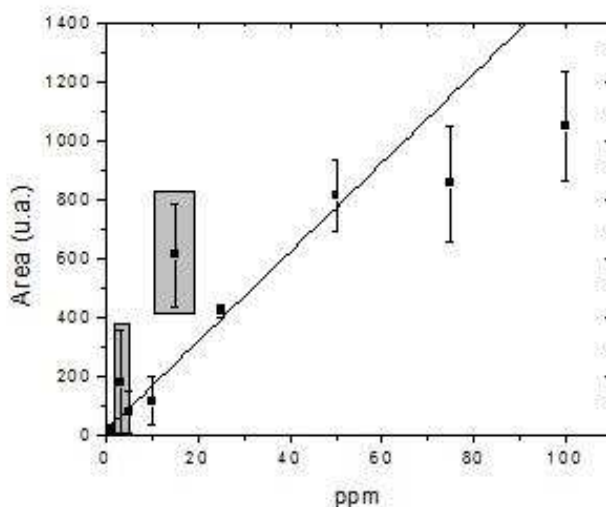


Figura 28 – Curva de calibración para el $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ para el pico 2 (640,83 nm), resaltado los outliers de la curva.

Tabla 7 - Promedios de los picos de Sr y resaltados los outliers mostrados en el gráfico anterior.

| Análisis con todos los promedios | | | | |
|----------------------------------|---------|---------|--------|--------|
| ppm | Pico 1 | Pico 2 | Pico 3 | Pico 4 |
| 1 | 125.93 | 15.44 | 14.27 | 6.52 |
| 3 | 467.83 | 177.58 | 137.99 | 89.12 |
| 5 | 473.41 | 77.10 | 61.26 | 39.64 |
| 10 | 538.09 | 114.64 | 87.49 | 57.80 |
| 15 | 1449.92 | 610.51 | 479.37 | 298.84 |
| 25 | 1276.01 | 420.88 | 316.02 | 205.26 |
| 50 | 1588.39 | 814.10 | 635.87 | 400.43 |
| 75 | 1968.88 | 854.46 | 651.04 | 448.37 |
| 100 | 2078.18 | 1045.71 | 798.33 | 503.84 |

En la Tabla 7 se muestran los valores promedios obtenidos para las diferentes concentraciones indicadas en la primera columna para cuatro picos del estroncio. Un análisis rápido muestra que algunos valores para las concentraciones de 3 ppm y 5 ppm son responsables mayoritarios de la degradación de la curva de calibración. Estos se resaltan en amarillo. Un análisis adicional para estos dos valores de concentración se realiza y se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8 - Áreas 3ppm y 5ppm del estroncio.

| 3ppm | Pico 1 | Pico 2 | Pico 3 | Pico 4 |
|-----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| | 460.733 | 640.847 | 650.4 | 707.01 |
| Area1 | 558.77 | 384.38 | 306.32 | 198.71 |
| Area2 | 481.49 | 88.12 | 63.6 | 40.12 |
| Area3 | 363.24 | 60.23 | 44.05 | 28.52 |
| Promedio | 467.83 | 177.58 | 137.99 | 89.12 |
| 5ppm | Pico 1 | Pico 2 | Pico 3 | Pico 4 |
| | 460.733 | 640.847 | 650.4 | 707.01 |
| Area1 | 756.24 | 156.79 | 127.49 | 81.66 |
| Area2 | 294.94 | 33.3 | 22.2 | 17.75 |
| Area3 | 369.04 | 42.7 | 34.1 | 19.52 |
| Promedio | 473.41 | 77.60 | 61.26 | 39.64 |

Como se puede observar las áreas resaltadas en amarillo en la Tabla 8 para la concentración de 3 ppm, son mayores al promedio preliminar de las áreas que corresponden a 5 ppm. Según nuestro procedimiento, debemos descartar esas áreas y utilizar, en este caso, la única que no está resaltada correspondiente a los 3 ppm. Por supuesto, en un caso real, se espera que un número significativo de espectros permanezcan después de la remoción, para garantizar un buen promedio estadístico.

Para complementar el ejemplo, podemos evaluar el caso de la concentración de 15 ppm y 25 ppm. Esto se muestra en la Tabla 9:

Tabla 9 - Áreas 15ppm y 25ppm del estroncio.

| 15ppm | Pico 1 | Pico 2 | Pico 3 | Pico 4 |
|-----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| | 460.733 | 640.847 | 650.4 | 707.01 |
| Area1 | 1706.31 | 615.42 | 469.9 | 296.77 |
| Area2 | 1504.6 | 781.1 | 631.65 | 402.85 |
| Area3 | 1138.86 | 435 | 336.57 | 196.91 |
| Promedio | 1449.92 | 610.51 | 479.37 | 298.84 |
| 25ppm | Pico 1 | Pico 2 | Pico 3 | Pico 4 |
| | 460.733 | 640.847 | 650.4 | 707.01 |
| Area1 | 1198.33 | 432.91 | 330.66 | 210.03 |
| Area2 | 1197.1 | 398.92 | 300.39 | 195.43 |
| Area3 | 1432.77 | 430.81 | 317.02 | 210.33 |

| | | | | |
|-----------------|---------|--------|--------|--------|
| Promedio | 1276.01 | 420.88 | 316.02 | 205.26 |
|-----------------|---------|--------|--------|--------|

Como se aprecia aquí, al igual que en la Tabla anterior, solo hay dos posibilidades para tomar áreas correspondientes a la concentración de 15 ppm, que son el pico 1 y el pico 4. Los picos 2 y 3 sobrepasan para cada caso el promedio correspondiente a 25 ppm. Evidentemente, bajo esta situación lo mejor sería volver a realizar medidas en 15 ppm para el análisis. Por lo tanto, para el conjunto de datos que se tiene, se debería descartar ese punto (15 ppm) del análisis.

Una vez hecho todos estos análisis, procedemos a escribir nuestra nueva tabla, con los nuevos promedios y hacemos su regresión como lo hicimos anteriormente:

Tabla 10 - Tabla final del análisis para sus respectivas regresiones.

| Análisis tomando las áreas importantes | | | | |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|
| ppm | Pico 1 | Pico 2 | Pico 3 | Pico 4 |
| 1 | 125.93 | 15.44 | 14.27 | 6.52 |
| 3 | 369.04 | 42.70 | 34.10 | 19.52 |
| 5 | 473.41 | 77.60 | 61.26 | 39.64 |
| 10 | 538.09 | 114.64 | 87.49 | 57.80 |
| 25 | 1276.07 | 420.88 | 316.02 | 205.26 |
| 50 | 1588.39 | 814.10 | 635.87 | 400.43 |
| 75 | 1968.89 | 854.46 | 651.04 | 448.37 |
| 100 | 2078.18 | 1045.77 | 798.33 | 503.84 |

El resultado de la construcción de las curvas de calibración luego del análisis realizado y de la remoción de outliers se muestra en la Tabla 11. La mejora en la calidad de las curvas de calibración, que se refleja en los coeficientes de regresión y disminución del error en las pendientes de cada curva, es evidente.

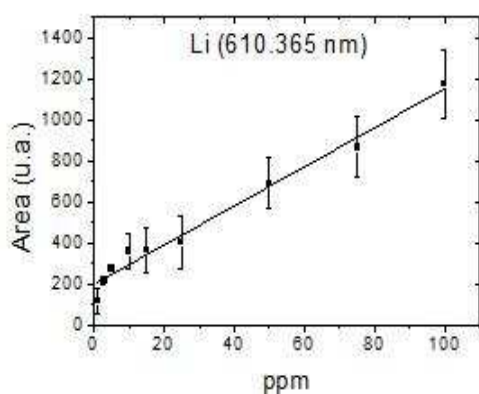
Tabla 11 – Comparación entre los diferentes análisis para la curva de calibración del Sr en la sal de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

| Normal | | | | | |
|---------------|----------|------------------|--------------|--------------|--------------|
| | R | Pendiente | Error | Corte | Error |
| | | | | | |

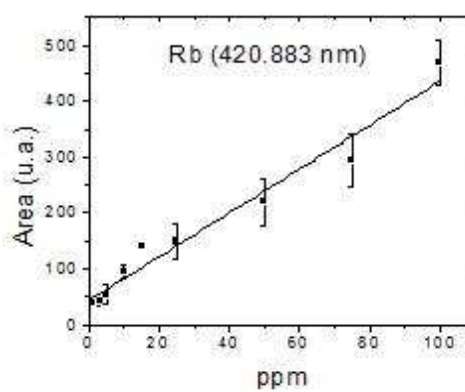
| Pico 1 | 0.805 | 19.149 | 3.282 | 420.047 | 124.334 |
|-------------------------|-------|-----------|-------|---------|---------|
| Pico 2 | 0.939 | 15.146 | 1.354 | 15.869 | 24.746 |
| Pico 3 | 0.948 | 11.517 | 0.952 | 11.600 | 16.680 |
| Pico 4 | 0.947 | 7.510 | 0.624 | 7.303 | 12.140 |
| Tratamiento de Outliers | | | | | |
| | R | Pendiente | Error | Corte | Error |
| Pico 1 | 0.897 | 20.210 | 2.765 | 383.706 | 143.590 |
| Pico 2 | 0.961 | 12.168 | 1.001 | 45.421 | 51.996 |
| Pico 3 | 0.956 | 9.325 | 0.813 | 36.290 | 42.207 |
| Pico 4 | 0.950 | 6.084 | 0.569 | 23.920 | 29.538 |

5.2.6 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA Li, Rb, Sr, y Ba

El método indicado en el ejemplo anterior se utilizó para construir las curvas de calibración finales para los elementos Li, Rb, Sr y Ba. En la Figura 29 se muestran las curvas de calibración correspondientes. En todos los casos indicados el sustrato utilizado es el de acero rayado con lápiz y se han eliminado los outliers según la metodología indicado anteriormente. Todos los casos indicados, muestran una excelente linealidad, buena sensibilidad y bajo error relativo por punto.



a)



b)

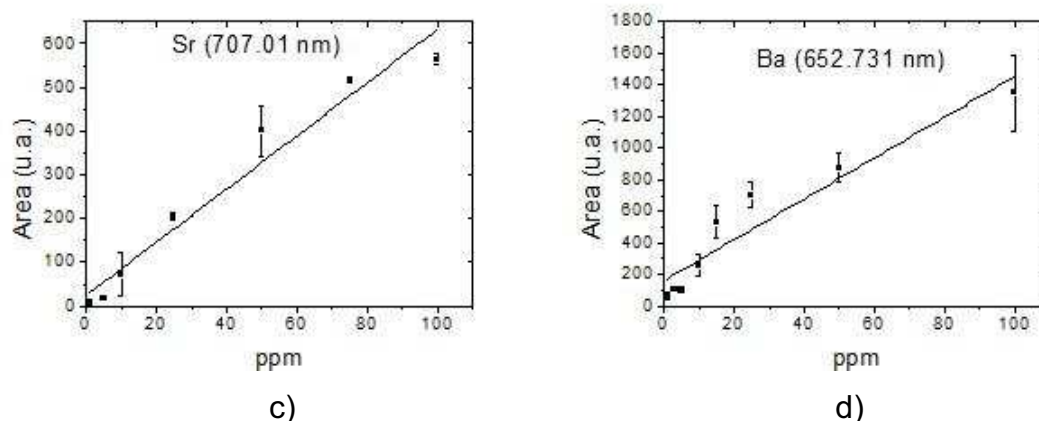


Figura 29 - Curvas de calibración obtenidas utilizando el método de remoción de outliers para a) el litio ($R= 0.979$, $P= 9.574$), b) el rubidio ($R= 0.961$, $P= 3.924$), c) el estroncio ($R= 0.95$, $P= 6.084$) y, d) el Bario ($R= 0.90$, $P= 12.935$).

En la Tabla 12 se compilan los parámetros obtenidos por medio del ajuste lineal para las curvas correspondientes indicadas en la Figura 29. Como se puede constatar, el coeficiente de correlación mínimo es de 0.89 y el máximo es de 0.979, que bajo las condiciones de nuestro esquema experimental son muy buenos. Así mismo, los errores estimados por el procedimiento de ajuste para los parámetros de las curvas son muy bajos. Esto indica que las curvas de calibración obtenidas tienen gran confiabilidad estadística.

Tabla 12 - Resultados de los ajustes correspondientes a las curvas de calibración para las sales indicadas, usando el esquema estadístico introducido.

| | LiSO_4 | Error | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | Error | BaCl_2 | Error | RbCl | Error |
|------------------|-----------------|--------|----------------------------|--------|-----------------|--------|----------------|--------|
| | (Li) | | Sr | | Ba | | Rb | |
| Pico 1 | 610.365 | | 460.733 | | 553.548 | | 420.883 | |
| Corte | 193.564 | 23.037 | 43.036 | 12.829 | 630.984 | 90.941 | 43.036 | 12.829 |
| Pendiente | 9.574 | 0.500 | 3.924 | 0.278 | 29.206 | 2.215 | 3.924 | 0.278 |
| R | 0.979 | | 0.961 | | 0.961 | | 0.961 | |
| Pico 2 | 670.790 | | 640.847 | | 652.731 | | 780.027 | |
| Corte | 750.050 | 55.734 | 45.421 | 51.996 | 159.610 | 68.215 | 157.263 | 33.067 |
| Pendiente | 13.359 | 1.210 | 12.168 | 1.001 | 12.935 | 1.661 | 7.974 | 0.718 |
| R | 0.938 | | 0.961 | | 0.895 | | 0.939 | |
| Pico 3 | 812.780 | | 650.4 | | 659.533 | | 794.76 | |
| Corte | 20.752 | 11.073 | 36.290 | 42.207 | 134.327 | 58.177 | 94.669 | 18.353 |

| | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|---------------|--------|----------------|--------|-------|-------|
| Pendiente | 3.998 | 0.240 | 9.325 | 0.813 | 10.922 | 1.417 | 4.643 | 0.398 |
| R | 0.972 | | 0.956 | | 0.893 | | 0.944 | |
| Pico 4 | | | 707.01 | | 705.994 | | | |
| Corte | | | 23.920 | 29.538 | 99.658 | 36.427 | | |
| Pendiente | | | 6.084 | 0.569 | 7.896 | 0.887 | | |
| R | | | 0.950 | | 0.918 | | | |
| Pico 5 | | | | | 728.030 | | | |
| Corte | | | | | 71.580 | 22.106 | | |
| Pendiente | | | | | 4.460 | 0.538 | | |
| R | | | | | 0.906 | | | |

5.3 CARACTERIZACIÓN DEL PLASMA Y EL EFECTO DE SUS PROPIEDADES SOBRE LA CUANTIFICACIÓN

En los resultados reportados arriba las curvas de calibración muestran una alta linealidad. Esta situación cambia si se extiende el rango de análisis a valores de concentración superiores a los 100 ppm, debido a algunos de los fenómenos físicos e instrumentales indicados anteriormente. En particular, si uno aumenta la concentración de los cationes significativamente, las curvas de calibración dejarán de ser lineales. En lo que sigue, se muestran resultados del estudio de este tema. Se ha estudiado de manera especial la evolución temporal del plasma mediante una punta de Langmuir, relacionado con la opacidad o transparencia del plasma, que su vez se relaciona íntimamente con el fenómeno de auto absorción. Como se explicó antes, este fenómeno puede provocar la saturación de las curvas de calibración.

5.3.1 DECAIMIENTO DEL PLASMA

El estudio de decaimiento del plasma, se realizó utilizando una punta o sonda de Langmuir, como se indicó en las secciones correspondientes de los capítulos 2 y 4.

Luego del disparo del láser que incide sobre la muestra y provoca la creación de la chispa LIBS, el plasma correspondiente se expande en la dirección de láser con

sentido opuesto a este. En estos experimentos se introdujo una aguja delgada en el camino del plasma a una distancia de aproximadamente dos *mm*. Este electrodo permitió obtener una señal proporcional al voltaje inducido por la corriente del plasma en ese punto. Este voltaje varía en el tiempo a medida el plasma se expande y se enfría. Una señal típica obtenida con un osciloscopio digital se muestra en la Figura 30. Como se puede apreciar el tiempo total de decaimiento del plasma registrado por la punta es del orden de 160 micro segundos.

Este resultado es consistente con las características comúnmente atribuidas al plasma de LIBS. En particular, se tiene que para tiempos cortos luego del disparo láser el plasma es denso y muy caliente debido a la presencia de un gran número de electrones. En estas condiciones no existe una emisión de líneas espectrales características de los elementos. Además el plasma es opaco. Por esta razón, es necesario esperar un tiempo antes de adquirir la señal de las líneas espectrales necesarias. Por otro lado, es importante notar que para periodos de tiempo relativamente largos luego del disparo, cuando se han formado especies neutrales y excitadas capaces de emitir líneas espectrales, el número de átomos neutros en la periferia del plasma podría ser muy grande, lo que podría causar en mayor medida la auto absorción. La dinámica de evolución del plasma, implica que las condiciones cambian entre estos dos extremos, y que eventualmente se podrá tener una ventana, esto es, un rango de tiempos, en el se puede adquirir un espectro suficientemente intenso, con suficientes líneas espectrales, y con baja incidencia de la auto absorción. La determinación de este rango de tiempos para hacer la adquisición de espectros con valor analítico es normalmente un tema de la experiencia del operario y puede cambiar según las necesidades del problema.

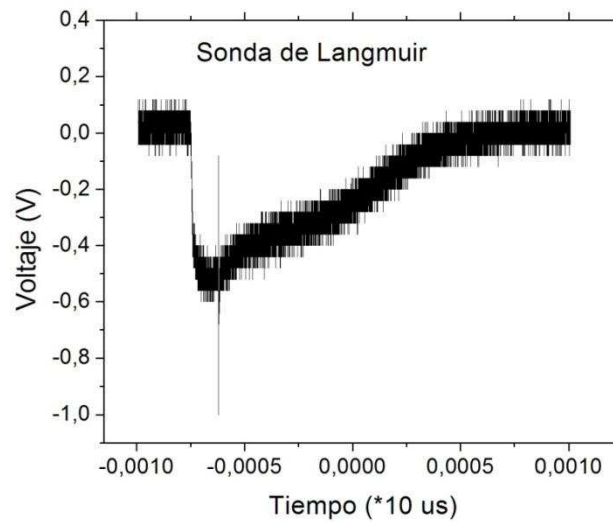


Figura 30 – Señal obtenida de la sonda de Langmuir para una muestra de acero. El plasma decae en un tiempo de aproximadamente 160 micro segundos.

El estudio de la dinámica del plasma bajo estas condiciones nos permite tener como valor agregado la capacidad de evaluar algunas de las propiedades del mismo, por ejemplo, se podría estimar la temperatura de los electrones en el plasma, como se explicó en la sección 2.2.8. Para calcular la temperatura de los electrones en el plasma, usamos la ecuación [2.41]

$$\frac{2e\phi_f}{\ln\left(\sqrt{\frac{m_i}{4\pi m_e}}\right)} = -K_B T_e \quad [5.1]$$

En esta ecuación el voltaje medido por la punta de Langmuir es proporcional a ϕ_f . Que lo que sigue se asumirá iguales. Con la transformación indicada por la ecuación 5.1 se obtiene el gráfico que se muestra en la figura a continuación:

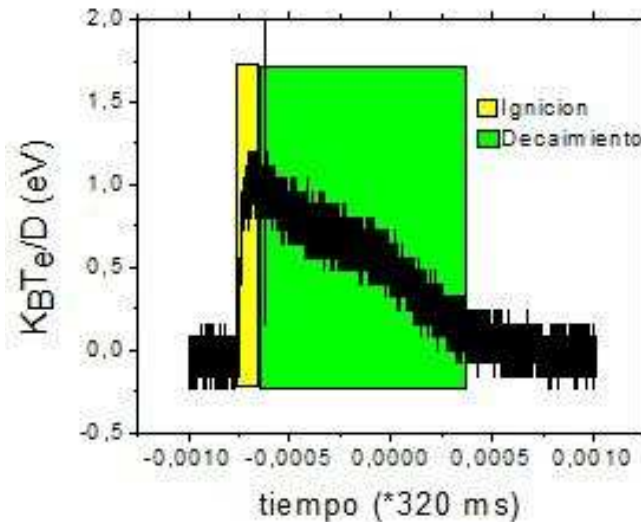


Figura 31 – Temperatura de los electrones en el plasma LIBS para la muestra de acero, de amarillo se muestra la ignición del plasma y de verde su decaimiento.

Como se aprecia en la Figura 31, una vez que se ha igniciado el plasma, éste comienza a decaer suavemente, hasta enfriarse totalmente. La Figura 31 se ha realizado en términos de la constante D , que relaciona las masas de todos los iones presentes en el plasma con la masa del electrón como se indica en la ecuación [5.2].

$$D = \ln \left(\sqrt{\frac{m_i}{4\pi m_e}} \right) \quad [5.2]$$

La constante D , se la puede determinar con otros esquemas experimentales de tipo Langmuir, lo que cae fuera del alcance de este trabajo. Una posibilidad es usar tres sondas en lugar de una. [66]

En nuestro caso, podemos intentar una aproximación relativamente grosera de D asumiendo que en el plasma están presentes todos los elementos de la muestra, tendremos entonces átomos de hierro, carbono, cromo, y algunas otras especies menos representativas de la muestra. Se tendrá además elementos representativos, el oxígeno, el nitrógeno, y el argón, en menor medida. Con estas identificaciones, se puede estimar el parámetro m_i en *uma*, que para el acero es

aproximadamente 52.811 *uma*, con lo que tendríamos un parámetro D aproximado a 4.473. El valor de la temperatura del electrón cuando el plasma empieza a enfriarse es de 11588.74 Kelvin aproximadamente.

Un factor importante que define la duración del plasma, es la presión ambiental del medio en el cual éste se expande. En nuestro caso, entonces, la duración medida corresponde a las condiciones ambientales de Quito. El efecto de la presión ambiental sobre el tamaño final del plasma es un asunto de interés, y será motivo estudios posteriores.

El plasma producido bajo diferentes condiciones ambientales puede mostrar también diferencias significativas en el tipo de especies químicas que se pueden observar. Un ejemplo de esto reportado en la literatura *Ibid.*[13], página 120, muestra que es posible encontrar Fe (II) (segunda ionización) en un vacío relativo, mientras que el Fe neutral y el Fe (I) (primera ionización) solo se pueden encontrar a presiones ambientales.

5.3.2 AUTO-ABSORCIÓN Y SU EFECTO EN LA CUANTIFICACIÓN

En este trabajo se hicieron experimentos tendientes a estudiar de forma más directa del fenómeno de auto absorción. El esquema experimental correspondiente que se indicó anteriormente tiene como objetivo comparar espectros obtenidos en línea de vista directa del plasma con espectros obtenidos bajo condiciones de reflexión de la luz emitida de vuelta al plasma nuevamente. Un ejemplo de un pico de cesio que muestra la característica típica de la auto absorción se muestra en la Figura 32. Este espectro fue obtenido usando una energía por pulso de 200 mJ. La característica saliente de la auto absorción es la indentación en la parte superior del pico. Adicionalmente, tanto la altura, como el área del pico correspondiente se modifican bajo condiciones de auto absorción. Esta situación es la que afecta directamente a la cuantificación en LIBS y puede causar efectos no lineales.

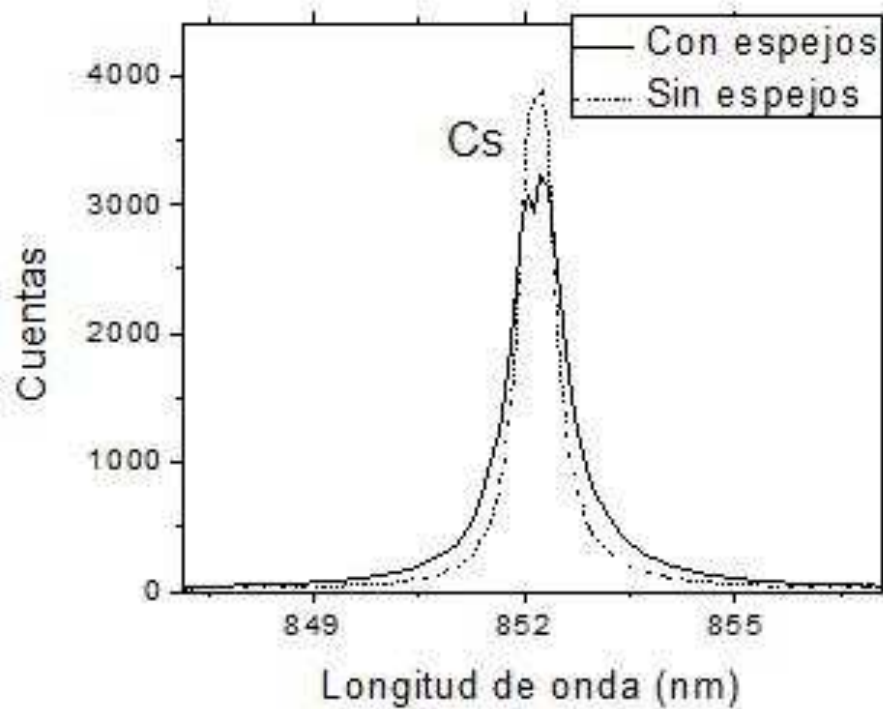


Figura 32 – Auto-absorción en el pico de 850.11 nm para el Cs.

Otro ejemplo importante se da en el caso del potasio, donde incluso es mucho más fácil de observar. Aún bajo condiciones normales de medición (sin espejos y presión ambiente), el potasio presentó muchas veces auto-absorción en picos a 766.49 y 769.9 nm. Esta situación podría deberse, como se reportan en la literatura, al más bajo potencial de ionización relativo del potasio. En estas condiciones, con la misma energía disponible en el plasma es más fácil ionizar a los átomos de potasio, que consecuentemente pueden emitir más fotones, que a su vez pueden ser reabsorbidos con mayor facilidad.[67]

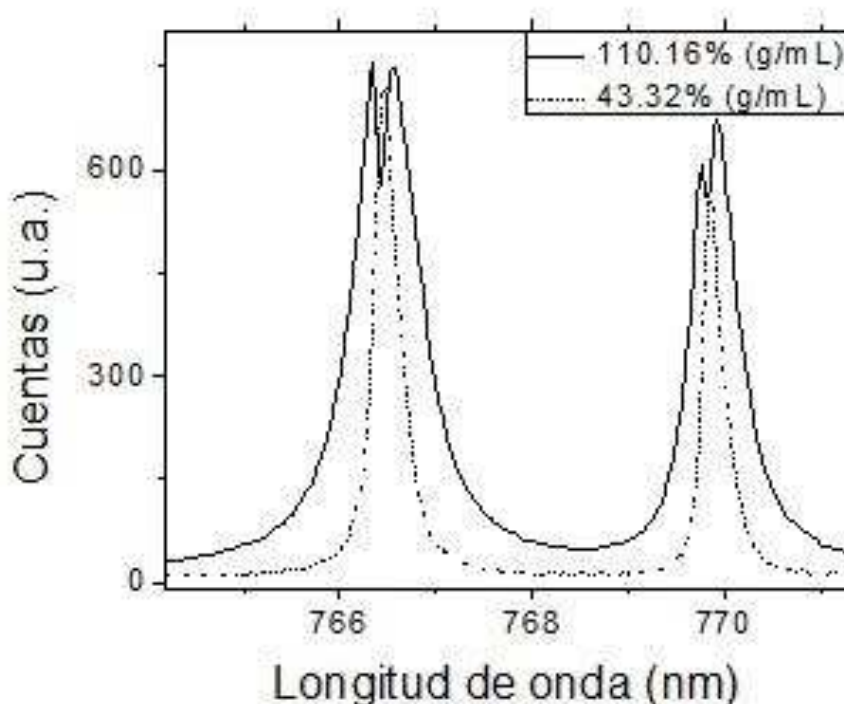


Figura 33 - Auto-absorción en los picos de K (766.49 y 769.9 nm) para una concentración.

Como se puede apreciar en la Figura 33, para una concentración saturada de potasio y una no saturada se presentan diferentes comportamientos en los picos que se analizan. Es fácil ver que para el de mayor concentración se presenta auto-absorción y para el de menor no. Sin embargo, ambos picos tienen alturas similares, pero diferentes anchos. Esto nuevamente sirve para mostrar que este fenómeno claramente puede perjudicar a la cuantificación, tanto si el análisis es por área o por alturas de los picos. Adicionalmente, se puede concluir que a medida que se vaya incrementando la concentración, se irá aumentando la probabilidad de que este fenómeno se presente, con lo que la curva de calibración va a dejar de ser lineal.

El grado con que se pierde la altura de un pico en la auto-absorción es muy difícil de determinar en nuestras condiciones experimentales.

5.4 APLICACIÓN DEL MÉTODO PARA EL ARSÉNICO DISUELTO EN AGUA

Como una aplicación de la metodología desarrollada en este trabajo se determinó una curva de calibración para una solución de arsénico en agua. Esta muestra con una concentración original de mil ppm se obtuvo del Laboratorio de Aguas de la Escuela Politécnica Nacional. En la Figura 34 se muestra la curva de calibración obtenida para el arsénico y procesada con el tratamiento de outliers. Una complicación de esta muestra real fue que se tuvo un único pico detectado por la técnica LIBS para este elemento en 228.812 *nm*. Sin embargo, como se puede ver se pudo aplicar el procedimiento completo.

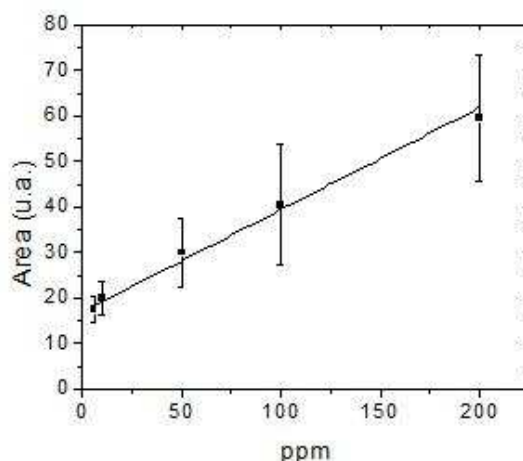


Figura 34 – Curva de calibración para el arsénico en el rango de concentraciones de 6 a 200 ppm ($R=0,979$, $P=0,225$).

A partir de la curva de calibración obtenida, y para las condiciones experimentales utilizadas se pudo determinar el límite de detección (LDD) para el arsénico, como fue explicado en la sección 3.5.3. Según lo indicado, para este elemento el factor k fue de 0.25, el S_{bi} fue 2.903 y la pendiente fue de 0.225. De acuerdo con las expresiones introducidas en esa sección, se obtiene un límite de detección de 3.2 *ppm*.

El límite de detección para el arsénico reportado en la literatura para LIBS es 400 ppm [68, 69], con la técnica de AAS (Atomic Absorption Spectrometry) es 0.001 ppm [70], y con la técnica de ICP-MS (Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry) es 0.0001 ppm [71]. Bajo estas condiciones entonces, el método aquí introducido se compara favorablemente.

El resultado obtenido usando un rango más amplio de concentraciones se puede ver en la Figura 35. Como se puede apreciar en la figura la curva sobre este rango de concentraciones no es lineal. Estos puntos pueden ajustarse razonablemente bien con una curva exponencial $y(x) = y_0 + Ae^{-\frac{x}{t}}$ como se muestra.

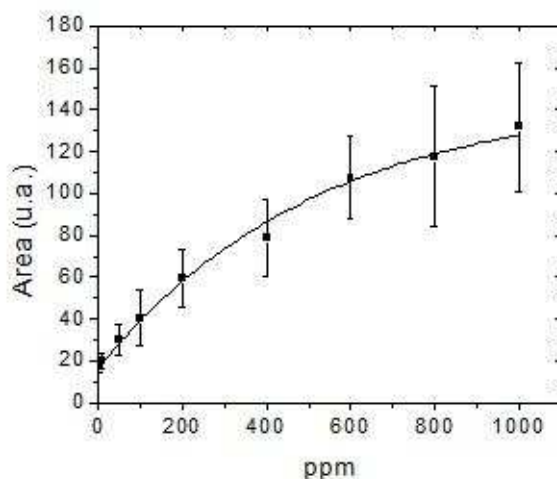


Figura 35 – Curva de calibración para el As en el rango de concentraciones de 6 a 1000 ppm, donde se puede ver los efectos de la auto-absorción (R=0,993).

Donde los valores obtenidos para cada parámetro de la ecuación [5.3] se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13 – Parámetros de ajuste de la ecuación exponencial a la curva de calibración del arsénico.

| | Valor |
|-----------|--------------|
| y0 | 147,02 |
| A | -130,37 |
| t | 522,08 |

Como se aprecia en la Figura 35, los valores con concentraciones pequeñas (entre 6 a 200 ppm) pueden ajustarse razonablemente bien con una línea recta, lo cual concuerda con lo mostrado en la Figura 34.

Debemos mencionar, que se hizo un intento de aplicar la metodología a una solución de cromo, pero que los resultados no fueron aceptables desde el punto de vista analítico. La razón de que este resultado es que el acero que es el sustrato final, contiene típicamente cantidades significativas de cromo y por lo tanto, los picos espectrales registrados incluyen tanto la contribución del sustrato como de la solución, de una manera complicada y difícil de desentrañar. Esto marca las limitaciones de la técnica en este caso.

El resultado de este trabajo, demuestra las capacidades analíticas de la metodología desarrollada y confirman la hipótesis inicial de que se puede utilizar LIBS para cationes disueltos en agua con un sustrato adecuado y con un análisis estadístico apropiado.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

1. En este trabajo se investigaron los procesos físicos subyacentes a Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) y la problemática analítica de la espectroscopia de emisión para desarrollar un método de cuantificación de cationes metálicos disueltos en agua a bajas concentraciones mediante depósitos en una superficie adecuada. Como consecuencia, se propone una metodología robusta para cuantificar mediante LIBS la concentración de estos cationes. Para el establecimiento de este método se ha estudiado los procesos físicos subyacentes a la técnica LIBS, se ha introducido un novedoso sustrato analítico, y se ha definido un procedimiento estadístico de análisis adecuado.
2. Se determinó como algunos de estos fenómenos, como el de auto-absorción, afectan las curvas de calibración que se pueden construir con LIBS para las concentraciones de los cationes analizados. También se estableció la relevancia del efecto matriz, el tamaño de partícula en los depósitos cristalinos, y el efecto de la concentración de la solución inicial. Se concluye, que en general, estos efectos en conjunto hacen que las curvas de calibración muestren características no-lineales. De todas formas, para intervalos restringidos en valores relativamente bajos (hasta ~100 ppm) las curvas son aceptablemente linealizables.
3. Se ha introducido algunos sustratos analíticos con el método reportado en este trabajo. En particular, se introduce por primera vez un sustrato sensible, barato y fácil de fabricar para análisis cuantitativos, formado por una superficie de acero rayada con lápiz HB. Esta superficie fue comparada con otras 5 superficies y mostró excelentes valores de sensibilidad, reproductibilidad, repetibilidad, linealidad, límite de detección,

nivel de señal a ruido y costo medido para los diferentes cationes de las 10 sales estudiadas en este trabajo. Además, para la utilización de esta superficie no se necesita de una preparación especial de muestra.

4. Para los estudios realizados fue necesario identificar picos característicos de los cationes investigados y se determinó que la cuantificación por medio de la altura o del área de los mismos conduce a resultados similares.
5. Para construir curvas de calibración de buena calidad a partir de las cuatro sales finales estudiadas, las cuales fueron, el nitrato de estroncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, el sulfato de litio, LiSO_4 , el cloruro de rubidio, RbCl , y el cloruro de bario, BaCl , fue necesario introducir un método estadístico conveniente. Este método estadístico hace especial énfasis en el tratamiento de outliers o valores extremos. Con la introducción de este método se logró mejorar los índices de correlación de las curvas de calibración sustancialmente (hasta 0.98) para concentraciones en el rango de 1 a 100 *ppm*. El background espectral no tuvo un gran impacto en las curvas de calibración, sin embargo, su presencia se manifestó a través del hecho de que el punto de corte de la línea de calibración no coincidió con el origen de coordenadas. Esto no dificulta en gran medida la determinación del límite de detección, por ejemplo, ya que los procedimientos definidos para este cálculo no consideran directamente este punto de corte, si no el comportamiento de la curva en la parte de las concentraciones bajas.
6. Se construyó un setup experimental especial para la investigación del fenómeno de auto absorción. En este estudio se demostró satisfactoriamente que este fenómeno modifica la linealidad de la intensidad y el área de los picos correspondientes cuando se tienen concentraciones elevadas de un catión dado. Esta situación fue evidente para el elemento potasio cuando se compararon con dos diferentes concentraciones, una saturada donde se pudo apreciar la auto-absorción, y

otra no saturada donde no se la pudo apreciar. Así mismo, de los datos obtenidos para el cesio con este arreglo experimental se pudo observar que la altura de un pico analizado cambia notablemente cuando la luz emitida por el plasma se reintroduce en este mediante el uso de espejos. Esto es evidencia de la existencia de múltiples átomos neutros en el plasma capaces de reabsorber la radiación espectral.

7. Como una aplicación realista de la metodología establecida en este trabajo, se construyó una curva de calibración para arsénico disuelto en agua hasta concentraciones de 1000 *ppm*. La curva resultante, con características no lineales debido al amplio rango de concentraciones estudiado, se pudo ajustar adecuadamente a una exponencial decreciente con un coeficiente de correlación de 0.993. Con las consideraciones analíticas adecuadas se estableció un límite de detección de 3.2 *ppm* para el arsénico con este método, el cual es satisfactorio, cuando se compara con trabajos anteriores donde se ha reportado alrededor de 400 *ppm*.
8. También se estudiaron las limitaciones y el alcance de la metodología introducida. En particular, el método no permite estudiar cationes que sean parte de la composición del sustrato. Las señales debidas al sustrato son muy difíciles de diferenciar de aquellas debidas a la muestra líquida. Esta situación fue evidente cuando se trató de cuantificar la concentración de cromo disuelto en agua, pues el acero de la base del sustrato analítico contiene gran cantidad de cromo.

6.2 RECOMENDACIONES PARA EL TRABAJO FUTURO

Como complemento de este trabajo, se puede estudiar en el futuro la dinámica del plasma LIBS a altas y bajas presiones ambientales, pues la cuantificación a diferentes presiones puede ser muy importante para mediciones en el espacio exterior y en la profundidad del mar.

La automatización de todo este proceso ayudaría a hacer predicciones con mayor agilidad y debería incluir la aplicación en tiempo real del método estadístico. Esto permitiría un gran número de aplicaciones a nivel tecnológico, industrial y ambiental.

Utilizar este método con diferentes longitudes de onda láser, sería muy interesante para ver el comportamiento de las curvas de calibración, y así poder determinar qué longitudes de onda afectan más los problemas de cuantificación como son la auto-absorción y el tamaño de partícula.

Finalmente, sería interesante introducir nuevos sustratos analíticos que permitan sobrepasar las limitaciones actuales del método. Una posibilidad que ya ha sido explorada de forma inicial en nuestro laboratorio es la de una oblea de silicio rayado con lápiz HB.

REFERENCIAS

- [1] **David Cremers [et al.]. 1983** *Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectroscopy*. Anal. Chem. , 55 1291-1299.
- [2] **L. Dudragne [et al.]. 1998** *Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy: application for qualitative and quantitative detections of fluorine, chlorine, sulfur, and carbon in air* appl. Spectrosc. , 1321-1327.
- [3] **D.J.O. Orzi [et al.]. 2004** *Identification and measurement of dirt composition of manufactured steel plates using laser-induced breakdown spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 58 1475-1480.
- [4] **K.Y. Yamamoto [et al.]. 2005** *LIBS analysis of solids using a long-pulse (150 ns) A-switched Nd: YAG laser*. Appl. Spectrosc., 1082-1097.
- [5] **R. Payling [et al.]. 2000** *Optical Emission Lines of the Elements*. England, Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- [6] **Phelps III, F. M. 1982** *MIT Wavelength Tables - Wavelengths by Element*. Cambridge, MA.: MIT Press, 2
- [7] **J. Reader [et al.]. 1997** *Line spectra of the elements*. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: [77th edn]: [ed.] D.R. Lide - CRC Press,
- [8] **Sobel'man, I. I. 1996** *Atomic Spectra and Radiative Transitions* Berlin: [ed.] Springer-Verlag, [2nd]
- [9] **A.R. Striganov [et al.]. 1968** *Tables of Spectral lines of Neutral and Ionized Atoms* New York: IFI/Plenum, 9-17.
- [10] **R.K. Winge [et al.]. 1985** *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy* Amsterdam: Physical Sciences Data, Elsevier, 20
- [11] **David A. Cremers [et al.]. 2006** *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy*. England, Chichester: John Wiley & Sons Ltd. , 23-47.
- [12] **Andrzej W. Miziolek [et al.]. 2006** *LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)*. United States, New York: Cambridge University Press, 40-41.
- [13] **Cremers, D. A. [et al.]. 2006** *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. England, Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- [14] **Singh, J. P. [et al.]. 2007** *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*. United States: Elsevier Science Ltd,
- [15] **Singh, J. P. [et al.]. 2007** *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*. United States: Elsevier Science Ltd 14-15.
- [16] **García, P. L. [et al.]. 2004** *Real-Time Monitoring of High-Temperature Corrosion in Stainless Steels by Open-Path Laser-Induced Plasma Spectrometry*. Applied Spectroscopy, 58 1347-1352.
- [17] **Myers, M. J. [et al.]. 2008** *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. Lasers in Chemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Edited by Maximilian Lackner, 1 6-8.
- [18] **Kuzmany, H. 1998** *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. Springer, 200.
- [19] **Sobelman, I. I. [et al.]. 1995** *Excitation of Atoms and Broaden-Broadening of Spectral Lines*. Berlin, Heidelberg Springer Ser. Atoms Plasmas,, 15, 2nd edn
- [20] **Breene, R. G. 1981** *Theories of Spectral Line Shapes* New York: Wiley.

- [21] **Burnett, K. 2000** *Lineshapes Laser Spectroscopy* Cambridge: Cambridge University Press,
- [22] **Dobryakov, S. N. [et al.]. 1969** *Analysis of spectral lines whose profile is described by a composition of Gaussian and Lorentz profiles.* Sov. Phys. Dokl. , 13 9.
- [23] **Lindholm, E. 1945** *Pressure broadening of spectral lines.* . Ark. Mat. Astron. Fys. , 32A
- [24] **Allard, N. [et al.]. 1982** *The effect of neutral nonresonant collisions on atomic spectral lines* Rev. Mod. Phys., 54 1103.
- [25] **Chen, S. Y. [et al.]. 1957** *Broadening and shift of spectral lines due to the presence of foreign gases.* Rev. Mod. Phys., 29 20.
- [26] **Sando, K. M. [et al.]. 1988** *Pressure broadening and laser-induced spectral line shapes* Adv. At. Mol. Phys. , 25 133.
- [27] **Dicke, R. H. 1953** *The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines.* Phys. Rev. , 89 472.
- [28] **Murrell, J. N. 1989** *Introduction to the Theory of Atomic and Molecular Collisions* Chichester: Wiley.
- [29] **Reuven, A. B. 1969** *The meaning of collisional broadening of spectral lines. The classical oscillation model* Adv. Atom. Mol. Phys., 5 201.
- [30] **Measures, R. M. 1992** *Laser Remote Sensing Fundamentals and Applications.* Malabar Florida: Krieger Publishing Company, 94-102.
- [31] **Wells, R. J. 1997** *Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives.* Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford, UK: Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics, 29-48.
- [32] **Lochte-Holtgreven, W. 1968** *Plasma Diagnostics.* North-Holland, Amsterdam: 128-170.
- [33] **Griem, H. R. 1974** *Spectral Line Broadening by Plasmas.* New York: Academic Press, Eq. 226 & 227.
- [34] **Dahorate, N. B. 2007** *Laser fabrication and machining of materials* New York: Springer.
- [35] **Andrzej W. Miziolek, V. P., Israel Schechter 2006** *Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS).* New York: Cambridge University Press.
- [36] **Vallejo, J. [et al.]. 2010** *Estudio de parámetros físicos importantes en los procesos de limpieza de objetos de vidrio con láser con aplicación a objetos patrimoniales.* Ecuador-Quito: Proyecto de Titulación de Físico, Escuela Politécnica Nacional.
- [37] **Vallejo, J. [et al.]. 2010** *LASER CLEANING OF GLASSWARE AND APPLICATIONS TO PRESERVATION OF PATRIMONIAL VALUE OBJECTS.* Perú-Lima: Abstract book of the RIAO-OPTILAS.
- [38] **Moenke-Blankenburg, L. 1989** *Laser Micro Analysis.* New York: John Wiley & Sons Ltd, 25.
- [39] **D.A., C. [et al.]. 2000** *Laser-induced breakdown spectroscopy.* In *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* ed. R.A. Meyers, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 9595-9613.
- [40] **Multari R.A. [et al.]. 1996** *The effects of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy* Spectrosc. , 50
- [41] **Bekefi, G. 1976** *Principles of Laser Plasmas* New York: John Wiley & Sons, Inc. ,

- [42] **Radziemski, L. J. [et al.]. 1985** *Measurement of the properties of a CO₂ laser-induced air-plasma by double floating probe and spectroscopy techniques.* Spectrochimica Acta Part B, 40 517-525.
- [43] **Bellan, P. M. 2004** *Fundamentals of Plasma Physics.* New York: Cambridge University Press, 53-57.
- [44] **Vogel, A. [et al.]. 1996** *Plasma formation in water by picosecond and nanosecond Nd:YAG laser pulses. I. Optical breakdown at threshold and superthreshold irradiance.* IEEE J. Sel. Topics Quant. Electr., 2 847-860.
- [45] **Kennedy, P. K. [et al.]. 1995** *A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media: Part II comparison to experiment.* IEEE J. Sel. Topics Quant. Electr., 31 2250-2257.
- [46] **Linde, D. V. d. [et al.]. 1996** *Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser-solid interaction.* Amsterdam: J. Opt. Soc. , 13 216-222.
- [47] **Carranza, J. E. [et al.]. 2002** *Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy.* Anal. Chem., 74 5450-5454.
- [48] **Asgill, M. E. [et al.]. 2009** *Particle Size Limits for Quantitative Aerosol Analysis using Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Temporal Considerations.* Spectrochim. Acta B, 64 1153-1158.
- [49] **Eppler, A. S. [et al.]. 1996** *Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy.* Appl. Spectrosc., 50 1175-1181.
- [50] **Ctvrtníková, T. 2008** *Analysis of solid materials by means of laser-induced breakdown spectroscopy.* República Checa: MASARYK UNIVERSITY: Faculty of Science, *Doctoral Thesis* 38-39.
- [51] **Ralchenko, Y. [et al.]. 2010** *NIST Atomic Spectra Database (version 4.0).* Gaithersburg, MD.: Available: <http://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology.
- [52] **Lenntech** *Water treatment solutions.* Available: <http://www.lenntech.es/tabla-peiodica/energia-de-ionizacion.htm>. Lenntech.
- [53] **Alsulmi, A. S. 2008** *WATER ANALYSIS BY LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS).* Kingdom of Saudi Arabia Ministry of Higher Education, King Saud University, thesis.
- [54] **Randall L. Vander Wal. [et al.]. 1999** *Trace Metal Detection by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.* Society for Applied Spectroscopy, 53 1226-1236.
- [55] **Ciucci, A. [et al.]. 1999** *New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy* Appl. Spectrosc., 53 960-964.
- [56] **Bulajic, D. [et al.]. 2002** *A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy.* Spectrochim. Acta B, 57 339-353.
- [57] **Pérez, A. [et al.]. 2009** *Análisis elemental semi-cuantitativo de la composición química de cerámicas arqueológicas usando la técnica LIBS.* Diploma thesis, Fac. Ciencias, Escuela Politécnica Nacional.
- [58] **Tuñiño, G. [et al.]. 2010** *Aplicación de Espectroscopía de Ruptura Inducida por Láser (LIBS) para el análisis de la composición elemental de la chatarra usada en la fundición de aluminio.* Diploma thesis, Fac. Ing. Mecánica, Escuela Politécnica Nacional.

- [59] **Jijón, D. [et al.]. 2011** *Pencil lead scratches on steel surfaces as a substrate for LIBS analysis of dissolved salts in liquids*. Journal of Physics: Conference Series 274 1-9.
- [60] **Bauer, H. E. [et al.]. 1998** *Laser-induced Breakdown Spectroscopy with an echelle spectrometer and intensified charge couple device detection*. Spectrochimica Acta Part B, 53 1815-1825.
- [61] **James, J. F. [et al.]. 1969** *The design of optical spectrometers*. England-London: Chapman and Hall.
- [62] **Gornushkim, I. B. [et al.]. 2004** *High-resolution two-grating spectrometer for dual wavelength spectral imaging* Appl Spectrosc., 58 1341-1346.
- [63] **Andrzej W. Miziolek [et al.]. 2006** *Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*. United States, New York: Cambridge University Press, 558.
- [64] **A. D. McNaught [et al.]. 1997** *Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book")*. Oxford: [ed.] IUPAC - Scientific Publications, [2nd] XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org/L03540.html>.
- [65] **Seu, K. J. [et al.]. 2007** *Effect of Surface Treatment on Diffusion and Domain Formation in Supported Lipid Bilayers*. Biophysical Journal, 9 2445-2450.
- [66] **Chen, S.-L. [et al.]. 1965** *Instantaneous Direct-Display System of Plasma Parameters by Means of Triple Probe*. Journal of App. Phys., 36 2363-2375.
- [67] **Lazic, V. [et al.]. 2001** *Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments*. Chichester: Spectrochimica Acta Part B, 56 807-820.
- [68] **Koskelo, A. [et al.]. 1994** *RCRA Metals Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Detection Limits in Soils*. Los Alamos: LA-UR-94-1544, Los Alamos National Laboratory.
- [69] **Fisher, B. T. [et al.]. 2001** *Temporal Gating for the Optimization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection and Analysis of Toxic Metals*. Appl. Spectrosc., 55 1312-1319.
- [70] **Santos, L. M. [et al.]. 2009** *Optimization and validation of a methodology to determine total arsenic, As(III) and As(V), in water samples, through graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Ciênc. Tecnol. Aliment, 29 120-123.
- [71] **Humans, I. M. o. t. E. o. C. R. t. 2004** *Arsenic in drinking-water*. IARC MONOGRAPHS VOLUME 84: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol84/mono84-6A.pdf>.



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

CARRERA DE FÍSICA

ORDEN DE ENCUADERNACIÓN

De acuerdo con lo estipulado en el Art. 17 del instructivo para la Aplicación del Reglamento del Sistema de Estudios, dictado por la Comisión de Docencia y Bienestar Estudiantil el 9 de agosto del 2000, y una vez comprobado que se han realizado las correcciones, modificaciones y mas sugerencias realizadas por los miembros del Tribunal Examinador al informe del proyecto de titulación (ó tesis de grado) presentado por el Señor Juan Diego Jijón Valdivieso.

Se emite la presente orden de empastado, con fecha 23 de diciembre del 2011.

Para constancia firman los miembros del Tribunal Examinador:

| NOMBRE | FUNCIÓN | FIRMA |
|------------------------|------------|-------|
| Dr. César Costa Vera | Director | |
| Dr. Edy Ayala | Examinador | |
| Dr. Cristian Santacruz | Examinador | |

Dr. Eduardo Ávalos

DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS