

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

## **FACULTAD DE CIENCIAS**

### **ESTUDIO DE LAS CONDICIONES FÍSICAS NECESARIAS DE LA EVOLUCIÓN DE UN PLASMA LIBS PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS CUANTITATIVO SIN CALIBRACIÓN (CALIBRATION-FREE LIBS)**

**PROYECTO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL  
TÍTULO DE FÍSICO**

**CARLOS DANIEL MOLINEROS SALGADO**

carlosmolineros@gmail.com

**Director: César Costa Vera, Ph.D.**

cesar.costa@epn.edu.ec

**2014**

2013



## DECLARACIÓN

Yo, Carlos Daniel Molineros Salgado, 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.

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser "C. Molineros", escrita sobre una línea horizontal.

**Carlos Daniel Molineros Salgado**

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Carlos Daniel Molineros Salgado, bajo mi supervisión.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'César', is written over a large, empty circle. The signature is positioned above a horizontal line.

**César Costa Vera, Ph.D.**

**DIRECTOR**

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que de una u otra forma me brindaron su apoyo para la elaboración de esta tesis. De entre todas quiero agradecer principalmente al Dr. César Costa Vera, por su apoyo, su paciencia y por la dedicación que le supo dar a este trabajo como tutor.

Al Departamento de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional por facilitarme el acceso al Laboratorio de Espectroscopia y a los equipos del mismo.

A la Escuela Politécnica Nacional, por los conocimientos adquiridos en sus aulas a lo largo de todos estos años de carrera.

A todas las personas que en determinado momento me acompañaron en esta larga travesía.

## DEDICATORIA

A mi madre, Lady Miroslava Salgado Zea, que desde el inicio siempre me  
mostró el camino.

A mi Padre y Hermanos, que siempre fueron la inspiración para llegar a este  
punto.

A Paula, que siempre estuvo conmigo hasta el final incluso en la hora más  
obscura.

Y por último, a mí; que a pesar de todo nunca perdí mi objetivo.

*“... Porque sabemos que sin un objetivo, no existiríamos. Es el objetivo lo que nos ha formado. El objetivo nos vincula. El objetivo nos motiva, nos guía, nos mueve. Es el objetivo lo que nos define. El objetivo nos mantiene firmes.”*

*“Porque al final, muchacho, descubrirás que al venir aquí simplemente has aceptado una prueba. ¡Una prueba de ingenio y voluntad! Levántate y comprométete contigo mismo. Si en verdad lo deseas, ¡júralo! Volverás con tu familia con tu objetivo cumplido, ¡o no regresarás!”*

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA

El presente trabajo ha sido elaborado por Carlos Daniel Molineros Salgado. A continuación, se detallan los aportes realizados por el estudiante.

Este trabajo se basa en el método desarrollado por Cucci et al. [1-3] para utilizar un ensamble LIBS como un instrumento de análisis elemental libre de curvas de calibración, Calibration Free LIBS (CF-LIBS). A partir de este trabajo, se propone implementar el método CF-LIBS en el sistema LIBS del Laboratorio de Espectroscopia del Departamento de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional determinando los parámetros físicos necesarios para la correcta evolución del plasma a analizarse. El tema del trabajo fue propuesto por el Dr. César Costa Vera, director del trabajo.

El estudiante se ha encargado de realizar el diseño experimental y metodológico, de la selección, adquisición y el análisis de las muestras, de la recopilación de datos espectroscópicos para los elementos constituyentes de las muestras, de la actualización de las librerías del programa de análisis espectral OOI LIBS y del procesamiento de los datos obtenidos.

Además, en base al trabajo de Bykov et al. [4] en espectroscopía Raman, se desarrolla un algoritmo de procesamiento de los datos obtenidos del plasma mediante el cual se elimina el efecto de autoabsorción en los datos.

La investigación teórica necesaria para comprender los fenómenos físicos que afectan la cuantificación de los elementos constituyentes de una muestra y el procesamiento de los datos obtenidos, han sido realizados independientemente por el estudiante. Este trabajo ha sido correctamente referenciado en su contenido con bibliografía pertinente al estudio.

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 casos en los que se modificaron gráficos, estos fueron referenciados de las fuentes de los que se obtuvo.

## ***Tabla de contenido***

Lista de Figuras	x
Lista de Tablas	xii
Resumen	xiii
Abstract	xv
1 Introducción General	1
1.1 Objetivo General	2
1.2 Objetivo Específicos	2
2 Fundamentos del LIBS	3
2.1 Introducción	3
2.2 Principios Básicos	3
2.2.1 Espectroscopía de Emisión Atómica (EEA)	4
2.3 El Método LIBS	5
2.3.1 La Física del Plasma	7
2.3.2 Formación del Plasma LIBS en Sólidos, Líquidos y Gases	13
2.4 LIBS como técnica analítica.	18
2.4.1 Ventajas y desventajas de la técnica	18
2.5 Otras consideraciones en LIBS	23
2.5.1 Homogeneidad de la muestra	23
2.5.2 Efecto Matriz	24
2.5.3 Geometría de Muestreo	25
2.5.4 Seguridad	26
2.6 Desempeño Analítico del LIBS	26
2.6.1 Linealidad	29
2.6.2 Sensitividad	29
2.6.3 Limite de Detección	29
2.7 Componentes de un Sistema LIBS	30
2.7.1 General	30
2.7.2 El Sistema Láser	30



2.7.3	Métodos de Resolución Espectral	31
2.7.4	Detectores	34
3	Análisis Cuantitativo LIBS libre de métodos de calibración	36
3.1	Introducción	36
3.2	Fundamentos de la Técnica CF-LIBS (Según Ciucci et al., 1999)	37
3.2.1	Ablación estequiométrica.	38
3.2.2	Equilibrio termodinámico local (LTE).	38
3.2.3	Plasma ópticamente tenue	44
3.3	Factores que afectan el diagnóstico del plasma	44
3.3.1	Mecanismos de Ensanchamiento de las líneas espectrales	45
3.3.2	Auto absorción y Auto inversión	47
3.4	Diagnóstico del Plasma	48
3.4.1	Cálculo de la Temperatura	49
3.4.2	Cálculo de la Densidad Electrónica	54
3.4.3	La línea de emisión del hidrógeno $H_{\alpha}$	55
3.5	Análisis cuantitativo CF-LIBS	56
4	Método experimental	60
4.1	Instrumentación	60
4.2	Materiales	61
4.3	Obtención de datos de coeficientes de transición $A_{ij}$ y de degeneración del nivel.	62
4.4	Procedimiento de Medición	62
4.5	Aplicación de CF-LIBS a las muestras metálicas	62
4.5.1	Primeros análisis de las muestras metálicas	63
4.5.2	Mejoramiento metodológico: uso de más líneas espectrales.	68
4.5.3	Corrección del fenómeno de autoabsorción dentro del plasma.	69
4.6	Análisis de las Líneas $H_{\alpha}$ de los espectros seleccionados	75

4.7	Análisis del error Instrumental.	79
5	Conclusiones y Recomendaciones	82
5.1	Conclusiones	82
5.2	Recomendaciones para el Trabajo Futuro	83
6	Bibliografía	85
7	Anexos	88
7.1	Código Fuente del Programa de Tratamiento de Datos	88
7.2	Instrucciones de uso del programa de cuantificación	102

## *Lista de Figuras*

FIGURA 2-1.- DIAGRAMA TÍPICO DE UN ENSAMBLE LIBS. ....	6
FIGURA 2-2.- PERÍODOS DE TIEMPO IMPORTANTES LUEGO DE LA FORMACIÓN DEL PLASMA DURANTE LA CUAL PREDOMINA LA EMISIÓN DE DIFERENTES ESPECIES.....	7
FIGURA 2-3.- DIAGRAMA QUE MUESTRA EL CICLO DE VIDA DE UN PLASMA LIBS... 8	
FIGURA 2-4.- TEMPERATURA DE UN PLASMA EN EL AIRE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DESPUÉS DE LA FORMACIÓN DEL MISMO.....	10
FIGURA 2-5.- DENSIDAD ELECTRÓNICA DE UN PLASMA EN EL AIRE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO TRANSCURRIDO LUEGO DE SU FORMACIÓN.....	11
FIGURA 2-6.- PLASMA LIBS REGISTRADO BAJO CONDICIONES DE PRESIÓN ATMOSFÉRICA DISMINUIDA EN AIRE.....	17
FIGURA 2-7.- COMPARACIÓN DE LA SEÑAL LIBS DE SILICIO Y MANGANESO EN UN ROCA. ....	18
FIGURA 2-8.- DIFERENTES ESCENARIOS EN LOS QUE UN PLASMA LIBS PUEDE SER FORMADO.....	21
FIGURA 2-9.- DESCRIPCIÓN DE UN ESPECTRÓGRAFO ECHELLE.....	33
FIGURA 3-1.- ESQUEMA DE ALGUNOS NIVELES DE ENERGÍA DEL OXÍGENO. TOMADO DE [19].....	40
FIGURA 3-2.- DEFORMACIONES DE LOS PICOS DEBIDAS A LA AUTOABSORCIÓN Y AUTO INVERSIÓN ESPECTRALES .....	48
FIGURA 3-3.- POBLACIÓN DE NIVELES DE ENERGÍA ELECTRÓNICOS SEGÚN LA LEY DE BOLTZMANN .....	49
FIGURA 3-4.- ENSANCHAMIENTO STARK DE LA LÍNEA HA OBTENIDA DEL ANÁLISIS DE UNA PAPA COMÚN.....	56
FIGURA 3-5.- DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO CF-LIBS.....	58
FIGURA 3-6.- DIAGRAMA DE BOLTZMANN PARA LIBS DE UNA ALEACIÓN HIERRO-CROMO-NÍQUEL. ....	58
FIGURA 4-1.- ESPECTROS OBTENIDOS A PARTIR DE LA MUESTRA DE ACERO DF2 EN BAJO DIFERENTES CONDICIONES.....	63
FIGURA 4-2.- DIAGRAMAS DE BOLTZMANN OBTENIDOS DE LA MUESTRA DE ACERO DF2.....	66
FIGURA 4-3.-. DIAGRAMA DE BOLTZMANN DEL ESPECTRO DE ACERO DF2 .....	69
FIGURA 4-4.- DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO DE CORRECCIÓN DEL FENÓMENOS DE AUTOABSORCION.....	71
FIGURA 4-5.- DIAGRAMA DE BOLTZMANN PARA DURALUMINIO INCLUYENDO UNA CORRECCIÓN PARA EFECTOS NO LINEALES. ....	72
FIGURA 4-6.- DIAGRAMA DIAGRAMA DE BOLTZMANN PARA ACERO DF2 INCLUYENDO UNA CORRECCIÓN PARA EFECTOS NO LINEALES.....	72

FIGURA 4-7.- DIAGRAMA DE BOLTZMANN PARA BRONCE FOSFÓRICO.....	72
FIGURA 4-8.- LÍNEA H <sub>3</sub> DEL ESPECTRO DE DURALUMINIO .....	75
FIGURA 4-9.- LÍNEA H <sub>3</sub> DEL ESPECTRO DE ACERO DF2 .....	75
FIGURA 4-10.- LÍNEA HA DEL ESPECTRO DE BRONCE FOSFÓRICO.....	76
FIGURA 4-11.- AJUSTE DE LORENTZ DE LA LÍNEA HA EN EL ESPECTRO DE DURALUMINIO .....	76
FIGURA 4-12.- AJUSTE DE LORENTZ DE LA LÍNEA HA EN EL ESPECTRO DE ACERO DF2.....	77
FIGURA 4-13.- AJUSTE DE LORENTZ DE LA LÍNEA HA EN EL ESPECTRO DE BRONCE FOSFÓRICO.....	78
FIGURA 4-15.- PICO DE COBRE EN EL ESPECTRO DE DURALUMINIO UBICADO EN 309.40NM .....	80
FIGURA 4-16.- PICO DE MAGNESIO EN EL ESPECTRO DE DURALUMINIO UBICADO EN 309.30NM.....	80

## *Lista de Tablas*

TABLA 2-1.- TEMPERATURA Y DENSIDAD ELECTRÓNICA DE PLASMAS DE DIFERENTES MUESTRAS.....	14
TABLA 2-2.- LÍMITES DE DETECCIÓN CON LIBS PARA ELEMENTOS EN DIFERENTES MATRICES.....	27
TABLA 4-1.- LÍNEAS DE EMISIÓN DETECTADAS POR ELEMENTO EN LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE POTENCIA DE PULSO Y ATMÓSFERA PARA LA MUESTRA DE ACERO DF2.....	65
TABLA 4-2.- COMPOSICIÓN ELEMENTAL PARA EL ACERO DF2 EN DOS ATMÓSFERAS Y PARA DOS ENERGÍAS POR PULSO.....	68
TABLA 4-3.- DATOS DE AJUSTE LINEAL DE DIAGRAMAS DE BOLTZMANN PARA DURALUMINIO.....	73
TABLA 4-4.- DATOS DE AJUSTE LINEAL DE DIAGRAMAS DE BOLTZMANN PARA ACERO DF2.....	73
TABLA 4-5.- DATOS DE AJUSTE LINEAL DE DIAGRAMAS DE BOLTZMANN PARA BRONCE FOSFÓRICO.....	73
TABLA 4-6.- CONCENTRACIONES ELEMENTALES ESTIMADAS EN LA MUESTRA DE DURALUMINIO CON EL MÉTODO INTRODUCIDO.....	74
TABLA 4-7.- CONCENTRACIONES ELEMENTALES ESTIMADAS EN LA MUESTRA DE ACERO DF2 CON EL MÉTODO INTRODUCIDO.....	74
TABLA 4-8 .- CONCENTRACIONES ELEMENTALES ESTIMADAS EN LA MUESTRA DE BRONCE FOSFÓRICO CON EL MÉTODO INTRODUCIDO.....	74
TABLA 4-9.- AJUSTE DE LORENTZ DE LA LÍNEA $H_A$ EN EL ESPECTRO DE BRONCE FOSFÓRICO.....	78
TABLA 4-10.- DATOS OBTENIDOS DE FWHM, DENSIDAD ELECTRÓNICA, TEMPERATURA PROMEDIO Y VALOR DEL CRITERIO DE MCWHIRTER PARA LAS TRES MUESTRAS.....	78

## *Resumen*

La técnica LIBS (Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser) es una técnica espectroscópica para la caracterización elemental que tiene muchas ventajas: no necesita preparación de muestra, la adquisición de datos es rápida, puede ser usada en análisis multielemental, la cantidad de muestra necesaria es mínima así como la destrucción de la misma. Además, puede ser usada en una amplia gama de materiales y el ensamblaje del equipo es sencillo. La técnica se basa en la generación de un plasma inducido por un disparo laser en una muestra que puede ser sólida, líquida o gaseosa y la recolección de la luz emitida por el plasma para determinar la composición elemental de la muestra.

El análisis LIBS cuantitativo es usualmente realizado mediante técnicas de en las cuales se realizan curvas de calibración. Dichas curvas relacionan la intensidad de las líneas de emisión de un elemento vs la concentración del elemento en la muestra usando como referencia unas cuantas muestras de concentración conocida. Una vez confeccionadas las curvas de calibración, la composición de una muestra desconocida es determinada al comparar las líneas de emisión de la muestra con aquellas presentes en las curvas de calibración. La aplicabilidad de este método es limitada debido a que no siempre es posible tener muestras con concentraciones elementales conocidas de ciertos compuestos, como por ejemplo la concentración de azufre en cenizas volcánicas.

Un método alternativo, el LIBS libre de calibración (CF-LIBS), ha sido desarrollado para el análisis cuantitativo elemental de muestras utilizando espectros LIBS. En este método, la composición elemental de una muestra es determinada mediante el análisis computacional del espectro LIBS determinando los parámetros de ajuste de las líneas detectadas a un diagrama de Boltzmann. Esto se puede hacer asumiendo que la composición del plasma es exactamente igual a la composición de la muestra, que el plasma es ópticamente delgado y que se encuentra en equilibrio termodinámico local. La ventaja de este método es que no se necesitan muestras para comparación y que solo se necesita detectar unas pocas líneas de cada elemento en plasma con temperaturas conocidas.

Un Diagrama de Boltzmann es la representación gráfica mediante un ajuste lineal de que tan cerca o lejos se encuentran las especies emisoras de un plasma LIBS de obedecer la ley de distribución de Boltzmann. La pendiente de las líneas está asociada con la temperatura del plasma; la cual debería ser la misma para todas las especies. La falta de paralelismo en las líneas que conforman el diagrama de Boltzmann es causada por la gran dispersión que existe en los puntos. Esta dispersión es provocada principalmente por el efecto de autoabsorción dentro del plasma. El efecto de autoabsorción se da cuando un fotón es emitido por una especie dentro del plasma y no se logra detectar sino que es absorbido por otro átomo dentro del plasma. Este fenómeno se produce con mayor frecuencia en líneas espectrales que tienen una probabilidad de transición baja.

En este trabajo se expone las condiciones físicas necesarias para que el método CF-LIBS se pueda llevar a cabo en el sistema LIBS del Laboratorio de Espectroscopía del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional. Se estudia cómo varía el error al analizar varias muestras con concentraciones conocidas a medida que se van cambiando diferentes parámetros físicos entre los que destacan: la atmósfera circundante a la muestra al momento del análisis, la potencia de disparo en el pulso láser, el número de disparos sobre la muestra.

Para mejorar mucho más los resultados obtenidos, se ampliaron las bases de datos del software de análisis del sistema LIBS utilizado debido a que se determinó que un mayor número de líneas detectadas disminuía el error cometido al determinar la composición de una muestra.

Además, se desarrolla un algoritmo que permite eliminar el efecto de autoabsorción de los datos obtenidos del plasma.

Una de las conclusiones más importantes de este trabajo es que una condición experimental fundamental para lograr que el método funcione adecuadamente, es analizar las muestras en una atmósfera de argón.

Los resultados obtenidos en este trabajo resaltan el inmenso potencial que tiene la técnica LIBS en aplicaciones medioambientales, industriales y científicas.

## *Abstract*

The LIBS technique (Laser induced Breakdown Spectroscopy) is a spectroscopic technique for elemental characterization that has many advantages: it does not need preparation of sample, the acquisition of information is quick, can be used in multielemental analysis, the quantity of necessary sample is minimal as well as the destruction of it. In addition, LIBS can be used in a wide range of materials and the assembly of the equipment is simple. The technique bases on the generation of plasma induced by a laser shot on a sample that can be solid, liquid or gaseous and the recollection of the light emitted by the plasma to determine the elementary composition of the sample.

The LIBS quantitative analysis is usually realized by means of calibration techniques that consist in making curves of calibration of intensity of the lines of emission vs concentration using as reference a few samples of known concentration and then the composition of an unknown sample is determined on having compared the lines of emission of the sample with those present in the curves of calibration. The applicability of this method is limited due to the fact that not always it is possible to have samples with concentrations of certain compound cannot be determined, as for example the concentration of sulphur in volcanic ashes.

An alternative method, the calibration-free LIBS (CF-LIBS), has been developed for the quantitative elemental analysis of samples using LIBS spectra. In this method, the elemental composition of a sample is determined by means of the computational analysis of the LIBS spectrum determining the parameters of linear adjustment of the lines detected to a Boltzmann's plot, assuming that the composition of the plasma is exactly equal to the composition of the sample, that the plasma is optically thin and that it is in local thermodynamic equilibrium. The advantage of this method is that samples are not needed for comparison and that only it is necessary to detect a few lines of every element in plasma with known temperatures.

A Boltzmann plot is the graphical representation by means of a linear adjustment of which so nearby or far the constituter species of a plasma LIBS obey Boltzmann's distribution law. The slope of the lines is associated with the



temperature of the plasma; which should be the same for all the species. The lack of parallelism in the lines in the Boltzmann plot is caused by the great dispersion that exists in the points. This dispersion is provoked by the effect of self-absorption inside the plasma. The effect of self-absorption occurs when a photon is emitted by specie inside the plasma and is not achieved to be detected; it is absorbed by another atom inside the plasma. This phenomenon takes place with major frequency in spectral lines that you have a low transition probability.

In this work there are exposed the necessary physical conditions in order that the method CF-LIBS could be carried out in Escuela Politécnica Nacional Physics Department Spectroscopy Lab LIBS system. There is studied how it affects the error on having analyzed several samples with known concentrations as different physical parameters are changing between those who stand out: the surrounding atmosphere to the sample to the moment of the analysis, the power of shot in the laser pulse, the number of shots on the sample.

In order to improve the results obtained, the databases of the software of analysis of the system used LIBS there were extended due to the fact that a major number of detected lines was diminishing the mistake committed on determining the composition of a sample.

In addition, an algorithm that allows eliminate the effect of self-absorption of the information obtained of the plasma was developed.

One of the most important conclusions of this work is that a fundamental experimental condition to achieve that the method works adequately, is to analyze the samples in an argon atmosphere. The results obtained in this work highlight the immense potential that has the LIBS technology in environmental, industrial and scientific applications.

## *1 Introducción General*

La técnica LIBS (Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser) es una técnica espectroscópica para la caracterización elemental que tiene muchas ventajas: no necesita preparación de muestra, la adquisición de datos es rápida, puede ser usada en análisis multielemental, la cantidad de muestra necesaria es mínima así como la destrucción de la misma. Además, puede ser usada en una amplia gama de materiales y el ensamblaje del equipo es sencillo. La técnica se basa en la generación de un plasma inducido por un disparo laser en una muestra que puede ser sólida, líquida o gaseosa y la recolección de la luz emitida por el plasma para determinar la composición elemental de la muestra. [1]

El análisis LIBS cuantitativo es usualmente realizado mediante curvas de calibración de intensidad de las líneas de emisión vs concentración. Para hacer dichas curvas de calibración se usan como referencia unas cuantas muestras de concentración conocida y luego la composición de una muestra desconocida es determinada al comparar las líneas de emisión de la muestra con aquellas presentes en las curvas de calibración.[2] La aplicabilidad de este método es limitada debido a que no siempre es posible tener muestras de referencia con concentraciones elementales conocidas y, por lo tanto, la concentración elemental de determinados compuestos no puede ser determinada, como por ejemplo la concentración de azufre en cenizas volcánicas. [3][4]

Un método alternativo, el método LIBS libre de calibración (CF-LIBS), ha sido desarrollado para el análisis cuantitativo elemental de muestras utilizando espectros LIBS. [8] En este método, la composición elemental de una muestra es determinada mediante el análisis computacional del espectro LIBS determinando la temperatura electrónica y número de densidad electrónico, asumiendo que la composición del plasma es exactamente igual a la composición de la muestra, que el plasma es ópticamente delgado y que se encuentra en equilibrio termodinámico local. La ventaja de este método es que

no se necesitan muestras para comparación y que solo se necesita detectar una línea de cada elemento en plasma con temperaturas conocidas. [9]

### ***1.1 Objetivo General***

Estudio de las condiciones físicas necesarias de la evolución de un plasma LIBS para la implementación de un método de análisis cuantitativo sin calibración (Calibration-free LIBS)

### ***1.2 Objetivo Específicos***

- i) Investigar las bases físicas de la evolución de un plasma LIBS y la literatura existente sobre el tema
- ii) Investigar las condiciones físicas necesarias para poder determinar la temperatura así como la densidad en número de los electrones y los iones en un plasma LIBS
- iii) Utilizar los datos obtenidos para determinar la concentración de distintos componentes en una muestra.
- iv) Analizar cuantitativamente una muestra que ya haya sido analizada con otro método cuantitativo y contrastar los resultados.

## ***2 Fundamentos del LIBS***

### ***2.1 Introducción***

La espectroscopia de ruptura inducida por láser, LIBS por sus siglas en inglés (Laser-induced Breakdown Spectroscopy), es un método de espectroscopía de emisión atómica (EEA) que utiliza un plasma generado por láser. Este láser se emplea como medio de vaporización, atomización y excitación. Dado que el plasma está formado por radiación óptica enfocada, el método tiene muchas ventajas sobre otros métodos EEA convencionales que usan un dispositivo físico adyacente como electrodos o bobinas para formar la fuente de vaporización.[5] La principal de las ventajas del LIBS es la capacidad de analizar muestras in situ y en forma remota sin necesidad alguna de preparación de la muestra. En su forma más básica, un análisis LIBS es llevado a cabo formando un plasma sobre o en la muestra y después recolectando y analizando espectralmente la luz emitida por el plasma.[6] Análisis cuantitativos y cualitativos son efectuados al monitorear las posiciones y las intensidades de las líneas de emisión. A pesar de que el método LIBS existe desde hace casi 50 años, a partir de los años 80, el interés se ha centrado, principalmente, en las bases físicas de la formación del plasma.[5] A partir de aquí, las capacidades analíticas del método se han hecho cada vez más evidentes. Últimamente, se ha mostrado un marcado interés en el desarrollo del método LIBS. Esto se debe, principalmente, al desarrollo tecnológico de los componentes (láseres, espectrógrafos, detectores) usados en los instrumentos LIBS así como a las necesidades emergentes para realizar mediciones bajo condiciones en las cuales otros métodos de medición convencionales no son factibles.[5-7]

### ***2.2 Principios Básicos***

LIBS, un método analítico nacido junto con la invención del láser, tiene un pasado accidentado. Al principio, la ablación producida por la acción del pulso laser fue explotada como un método de muestreo para su uso con una chispa

generada por electrodos.[8] Sin embargo, con el desarrollo de métodos de análisis de alto desempeño, como el ICP, el método LIBS fue temporalmente relegado. A pesar de eso, en años recientes, se ha desarrollado gran interés en el método LIBS que se revela por el número de publicaciones en los últimos años. [9]

### ***2.2.1 Espectroscopía de Emisión Atómica (EEA)***

LIBS es un método de Espectroscopía de Emisión Atómica. El propósito de la EEA es determinar la composición elemental de una muestra es estado sólido, líquido o gaseoso. Este tipo de análisis logra desde la simple identificación de los constituyentes atómicos de una muestra hasta una más detallada determinación de las concentraciones relativas de dichos elementos en la muestra. Los pasos básicos en la EEA son: [10]

1. Atomización/vaporización de la muestra para producir especies atómicas libres tanto neutrales como ionizadas.
2. Excitación y emisión de luz de los átomos.
3. Detección de la luz emitida.
4. Calibración de la relación entre la intensidad de la luz emitida y la concentración.
5. Determinación de la concentración u otra información relevante

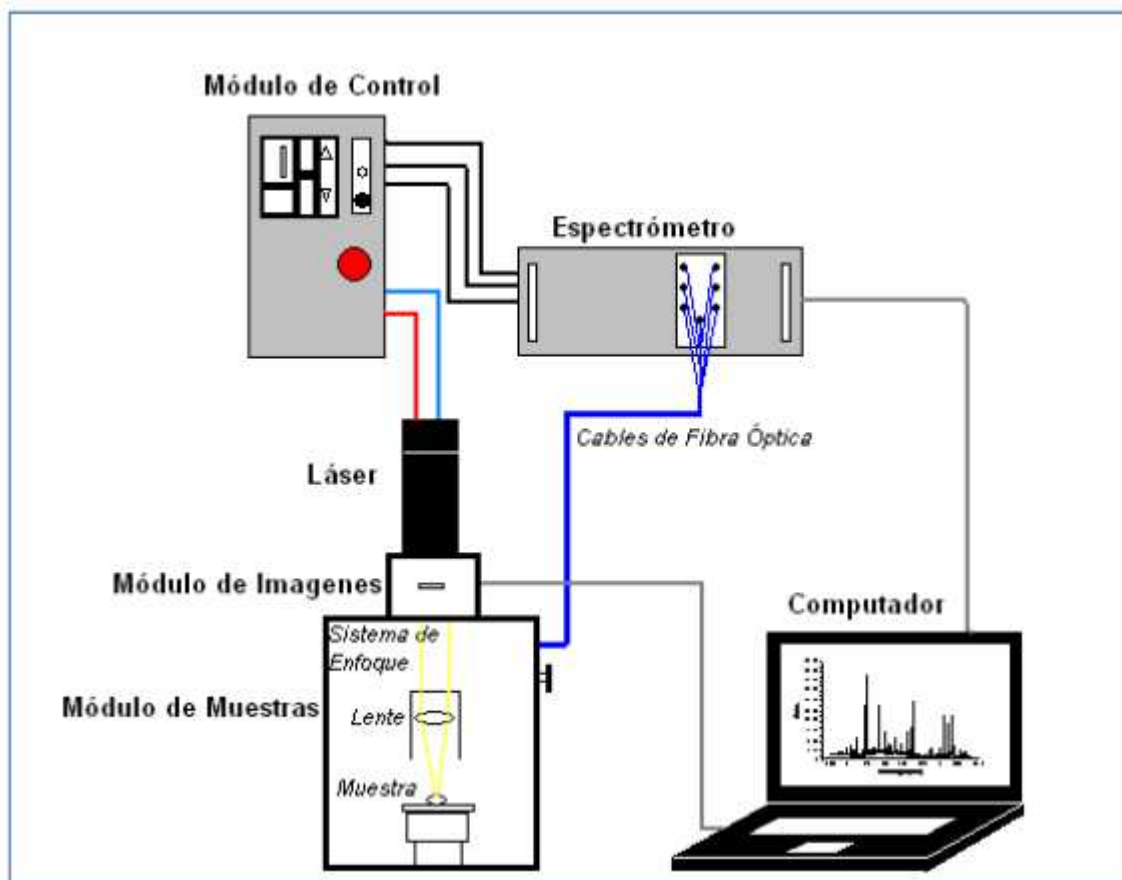
Los primeros intentos de aplicar la técnica de EEA pueden rastrearse hasta inicios de los 1860, en los experimentos de Bunsen y Kirchhoff en los que la atomización y la excitación eran producidas por una simple flama.[15] Luego, métodos más robustos y controlables fueron desarrollados como el uso de una corriente eléctrica para excitar la muestra. Algunos de los métodos de vaporización y excitación mejor conocidos son la excitación por chispa, la generación de plasma inducido por microonda, entre otros. Estas fuentes tradicionales, por lo general, necesitan una significativa cantidad de recursos y preparación de la muestra antes de la implementación del análisis.[16]

Bajo las condiciones apropiadas, el análisis de la luz emitida provee información fundamental porque cada elemento tiene un único espectro de emisión, útil para determinar la presencia de dicha especie, de la misma manera que una huella digital (el término *fingerprinting* en inglés se usa para denominar este tipo de determinación). Existen extensas compilaciones de líneas de emisión elementales y moleculares.[11-14] La posición de la o las líneas de emisión identificadas y, cuando se ha procedido a calibrar correctamente, la intensidad de las mismas permite hacer la cuantificación de la concentración absoluta o relativa del elemento en cuestión. Los procedimientos específicos y la instrumentación utilizada en cada paso de la EEA están determinados por las características de la muestra y por el tipo de análisis, por ejemplo, identificación o cuantificación, y la instrumentación particular empleada. Es necesario notar que debido a que el primer paso en la EEA es la atomización/vaporización, generalmente, los métodos EEA no son aptos para determinar la naturaleza del compuesto en la muestra.

### **2.3 *El Método LIBS***

En LIBS, el plasma vaporizador y excitador es producido por un pulso láser de alta potencia enfocado sobre la muestra. Un típico montaje LIBS es mostrado en la Figura 2-1. Pulsos de un láser son enfocados en la muestra usando un arreglo de lentes y la luz del plasma es recolectada por un segundo arreglo de lentes o, como se muestra en la Figura 2-1, por un cable de fibra óptica. La luz recolectada por cualquiera de los dos componentes es conectada a un dispersor de frecuencias o dispositivo selectivo y después detectada mediante un dispositivo adecuado. Cada disparo del láser produce una medida LIBS. Sin embargo, se acostumbra promediar varias mediciones para incrementar la precisión y para eliminar variaciones en la composición de la muestra.

Figura 2-1.- Diagrama típico de un ensamble LIBS.

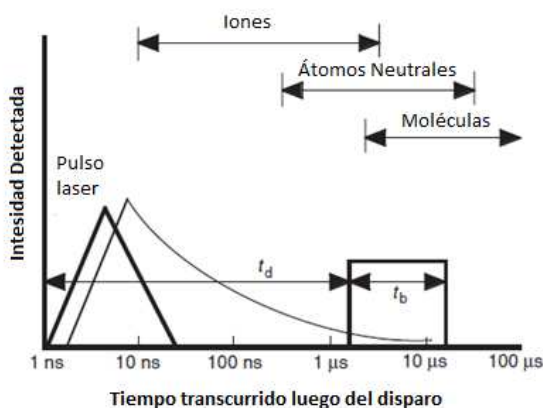


Tomado de [13]

La evolución temporal de un plasma LIBS se ilustra esquemáticamente en la Figura 2-2. En las etapas tempranas del plasma, la luz emitida por el mismo está compuesta en su mayor parte por un continuo de luz blanca cuya intensidad varía muy poco en función de la longitud de onda. Esta luz es causada por *bremstrahlung* y radiación de recombinación del plasma a medida que electrones libres e iones se recombinan en el plasma que se está enfriando. Si la luz emitida por el plasma se integra sobre todo el tiempo de emisión del plasma, el continuo luminoso puede interferir considerablemente con la detección de emisiones atómicas más débiles. Por esta razón, las mediciones LIBS se realizan mediante detección resuelta en el tiempo. De esta forma, la intensa luz blanca en etapas tempranas puede ser removida encendiendo el detector después de que esta luz blanca ha disminuido significativamente en intensidad, pero cuando las emisiones atómicas aún están presentes. Los parámetros más destacados en la detección resuelta en el tiempo son  $t_d$ , el tiempo entre la formación del plasma y el inicio de la

observación, y  $t_b$ , el período de tiempo en el cual la luz es recolectada. Tal como se aprecia en la Figura 2-2. Este último parámetro condiciona directamente la cantidad de luz colectada en el detector y por lo tanto, la sensibilidad del análisis.[6-7, 17]

**Figura 2-2.- Períodos de tiempo importantes luego de la formación del plasma durante la cual predomina la emisión de diferentes especies.**



La caja representa el tiempo durante el cual la luz del plasma es registrada en el detector. Aquí,  $t_d$  es el tiempo de retraso para la apertura de la ventana de adquisición y  $t_b$  es el tiempo de encendido del detector. Adaptado de [10]

### 2.3.1 La Física del Plasma

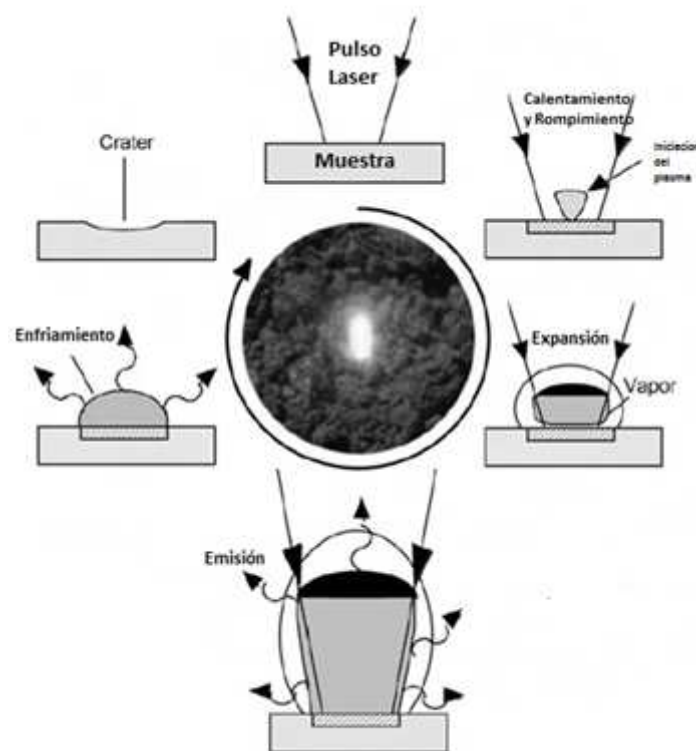
#### 2.3.1.1 Evolución temporal

El ciclo de vida de un plasma LIBS se muestra en la Figura 2-3. La física de plasmas es un campo enorme de investigación y la cantidad de literatura al respecto es muy grande, una referencia comprehensiva de la física de la fase de ruptura que nos interesa en LIBS se presenta en el libro de Weyl [8]. En lo que sigue se explicará brevemente el proceso de generación del plasma LIBS siguiendo principalmente esta referencia. En resumen, existen dos pasos primordiales en el rompimiento, ignición o formación de plasma debida a la excitación óptica.[9] El primero involucra tener o generar unos cuantos electrones libres mediante la excitación de los átomos en la muestra. Estos electrones sirven como receptores iniciales de energía a través de colisiones con fotones y átomos neutrales. El segundo paso, es la ionización de avalancha ocasionada por electrones secundarios creados por los electrones



primarios en la región focalizada. Clásicamente, los electrones liberados son acelerados por el campo eléctrico asociado al pulso óptico durante el periodo de tiempo que ocurre entre colisiones sucesivas, dicho proceso termaliza la distribución de energía de los electrones. Conforme la energía cinética de los electrones liberados aumenta, las colisiones posteriores producen una ionización importante, con lo cual se liberan más electrones, se produce mayor absorción de energía y el efecto avalancha se produce. En el caso de los fotones, en las condiciones de LIBS, la absorción ocurre por bremsstrahlung inverso. El umbral de rompimiento está determinado como la mínima irradiación para generar un plasma visible.

Figura 2-3.- Diagrama que muestra el ciclo de vida de un plasma LIBS.



Después del rompimiento o ignición, el plasma se expande en todas direcciones en el volumen focal. Sin embargo, la tasa de expansión es más grande en la dirección de la línea óptica que va a través de las lentes que enfocan el láser, debido a que la energía óptica entra en el plasma a lo largo de esa dirección y se da una asimetría natural. La tasa inicial de expansión del plasma es del orden  $10^5$  m/s. El sonido que se escucha es causado por la onda de choque proveniente del volumen focal.[18]

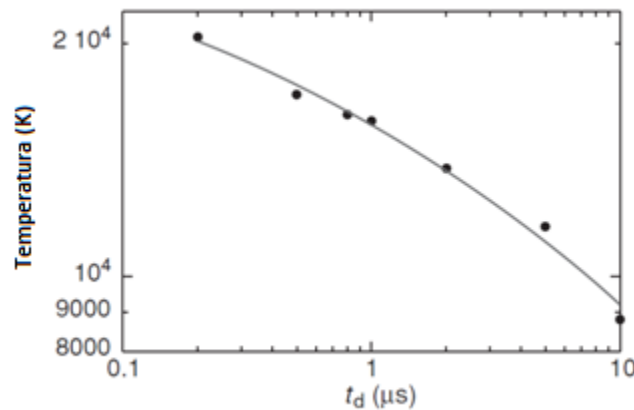
Entre el inicio y el final del plasma, este evoluciona a través de varias fases a medida que crece e interactúa con los alrededores, fenómeno descrito por Root.[7] Tres modelos importantes postulados para dar cuenta de la propagación y expansión del plasma son: el de combustión apoyada por láser (CAL), el de detonación apoyada por láser (DAL), y el de radiación apoyada por láser (RAL). Estos modelos difieren en las consideraciones básicas relacionadas con la opacidad del plasma (densidad) y en las propiedades de transferencia de la energía del plasma a la atmósfera circundante. A bajas irradiancias relativas, como las usadas en experimentos LIBS, los modelos que más se ajustan a los resultados experimentales son CAL y DAL.[19] En estos, el plasma se encuentra a temperatura y densidad relativamente bajas, y el plasma en la frontera con el medio circundante es suficientemente susceptible a transmisión óptica (suficientemente transparente o poco opaco) como para permitir la penetración de la radiación laser.[19]

A lo largo de la fase de expansión, el plasma produce señales muy útiles desde el punto de vista analítico. Se enfría y decae a medida que sus constituyentes ceden su energía en variedad de formas. Los iones y electrones se recombinan para formar átomos neutros excitados, y algunos de estos se recombinan para formar moléculas. La energía escapa del plasma en procesos de conducción y radiación.

La Figura 2-4 representa la medición de la temperatura de un plasma LIBS característico en el aire en función del tiempo[20]. La dependencia temporal sugiere que la estrategia experimental al realizar una medición LIBS sea con cierto tiempo de retraso, debido a que el espectro inicial contiene mucho ruido causado por *bremstrahlung* y recombinación, el mismo que decae rápidamente. Por esta razón, las señales espectrales atómicas, por lo general, no se recolectan hasta después de transcurrido un microsegundo o más como se observa en la Figura 2-2. A partir de ese tiempo, la calidad de la señal espectral mejora dramáticamente y las líneas de emisión atómica se vuelven mucho más claras y finas. Sin embargo, es importante notar que la evolución temporal del plasma es un proceso dinámico complicado y en algunos casos para un tiempo determinado de colección algunas líneas espectrales crecen, mientras que otras disminuyen. Desde un punto de vista práctico, es necesario

definir un tiempo de retardo particular de compromiso que permita eliminar el ruido y coleccionar la mayor cantidad de líneas espectrales de interés.

Figura 2-4.- Temperatura de un plasma en el aire en función del tiempo después de la formación del mismo.



La temperatura del plasma desciende rápidamente con el tiempo a medida que el plasma se expande. Tomado de [20]

### 2.3.1.2 Ancho y perfiles de las líneas espectrales

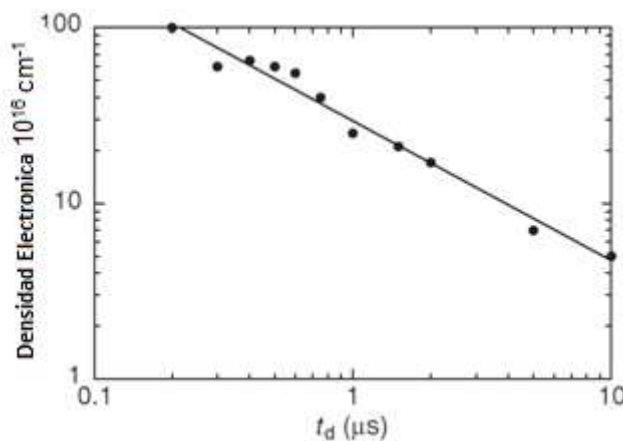
Otro aspecto fundamental en el estudio de los procesos radiativos en plasmas LIBS tiene que ver con el ancho y forma del perfil de las líneas espectrales generadas. En los primeros instantes luego de su aparición, el ensanchamiento de las líneas espectrales está dominado por el efecto Stark debido al campo eléctrico promedio de fondo creado por la alta densidad de electrones libres e iones en el plasma. El efecto Stark es el desplazamiento y desdoblamiento de las líneas espectrales de los átomos y moléculas debido a la presencia de un campo eléctrico estático fuerte. El ancho de las líneas depende dramáticamente de cada especie, siendo la más grande el de la línea  $H_\alpha$  del hidrógeno a los 656 nm. La teoría del efecto Stark para átomos, incluyendo la dependencia de los niveles de energía de cada átomo ha sido bien desarrollada.[17] La Figura 2-5 muestra mediciones de la densidad electrónica como función del tiempo para plasmas en aire en función de diferentes tiempos de retardo. A medida que el plasma evoluciona luego de ser disparado el pulso laser, ocurre el fenómeno de recombinación, la densidad electrónica disminuye y el efecto Stark debido a las colisiones con átomos neutrales cercanos es, en general, la causa del ensanchamiento de las líneas. La presión y naturaleza del medio circundante influencia las intensidades absolutas de las líneas de

emisión, el ancho de las mismas, y en algunos casos las intensidades relativas de las líneas debido a colisiones cercanas resonantes. Algunos experimentos han mostrado que una atmósfera de argón favorece la excitación, mientras que helio u oxígeno la reprime.

Otro proceso que condiciona poderosamente el ensanchamiento de líneas espectrales es el efecto Doppler. Este ensanchamiento tiene su origen en el movimiento relativo de los átomos emisores dentro del plasma.[21]

En general, la forma de un pico espectral en LIBS puede ser aproximada como la convolución de un perfil gaussiano, generado por el ensanchamiento Doppler, y un perfil lorentziano, que es causado por el ensanchamiento Stark. Al resultado de esta convolución se la conoce como función de Voigt. [21]

**Figura 2-5.- Densidad electrónica de un plasma en el aire en función del tiempo transcurrido luego de su formación**



La densidad electrónica en el plasma disminuye exponencialmente con el tiempo a medida que el plasma se expande. Adaptado de [19]

### 2.3.1.3 Irradiancia y Longitud de onda del láser incidente

Una temperatura de plasma LIBS sobre los  $10000^\circ\text{K}$  (nótese que esta temperatura se considera baja en el campo de los plasmas) se puede lograr con facilidad brevemente luego del origen del plasma, en condiciones típicas. Estas incluyen pulsos láseres de 10 a 100 mJ por pulso, tiempos de pulso de unos pocos nanosegundos, y lentes de longitud focal de 5 a 20 cm. Estos valores permiten alcanzar irradiancias en el rango de  $10^9$  a  $10^{11} \text{ W/cm}^2$  que se consideran típicas en LIBS. Para irradiancias bastante menores se pueden lograr todavía ablaciones eficientes de material pero no se observa la chispa LIBS, es decir no se logra la ignición del plasma.[19]

Otro parámetro del láser que se utiliza en LIBS que tiene una influencia importante es la longitud de onda. La longitud de onda del láser debe superar un determinado umbral de rompimiento como se ha discutido en el trabajo de Miziolek y Simeonsson.[22] Miziolek y Simeonsson estudiaron la formación de plasmas en gases de CO y CO<sub>2</sub> con excitación de ArF a 193nm y en las cuatro longitudes de onda del Nd: YAG: 266, 355, 532, 1064nm. El principal efecto de la disminución de la longitud de onda observado en este trabajo fue una reducción del umbral de intensidad requerido para generar la ignición por un orden de magnitud.

#### ***2.3.1.4 Temperatura y densidad electrónica***

La temperatura del plasma puede ser determinada de una variedad de maneras incluyendo métodos espectroscópicos.[23-27] En un plasma complejo, se pueden definir temperaturas electrónicas, de excitación y de ionización, entre otras. Cada una se puede determinar basándose en diferentes diagnósticos y mediciones, y pueden, en principio, no coincidir entre sí. En este sentido, es importante reconocer que los plasmas LIBS son plasmas formados por varios componentes, que se comprenden mejor a veces si se consideran como varios plasmas en uno. Generalmente, los plasmas generados por pulsos láser no se originan en equilibrio, pero evolucionan hacia ese estado. A menudo, los electrones inician con una temperatura relacionada con su energía cinética relativamente alta y, eventualmente, se equilibran con los átomos y los iones más pesados a través de colisiones.[6] La física nos dice que la transferencia de momento es pequeña entre cuerpos de masas muy diferentes, por lo tanto, la escala de tiempo para la equilibración entre electrones y átomos puede ser muy grande e inclusive ocurrir a diferentes tiempos para especies atómicas muy diferentes en masa.[24]

Durante la década de los 80, se puso mucho empeño en analizar los plasmas LIBS, principalmente su temperatura y densidad electrónica. A inicios de los 90, se hizo intentos de modelar el plasma con mayor detalle mediante el uso de códigos hidrodinámicos y varios modelos de plasma. Los resultados incluyen densidades como función del tiempo y otros parámetros, un entendimiento de los mecanismos de excitación en varios regímenes, y un entendimiento más

claro de cuando el sistema se puede encontrar en LTE, es decir, equilibrio termodinámico local. Aquí un ejemplo de dicho modelo.[24]

La interacción la radiación de un láser Nd:YAG de 1.06  $\mu\text{m}$  y el vapor de metal a intensidades de  $10^6$  a  $10^{10}$   $\text{W}/\text{m}^2$  fue estudiado por Mazhukinet *al*[25]. La simulación usa un modelo de radiación-colisión que describe la ionización en un estado de no equilibrio y los procesos de recombinación. El estudio reveló varios caminos cualitativamente diferentes dependiendo de la intensidad del pulso laser. Si la radiación era suficiente para producir ionización en efecto avalancha, el sistema reside en un estado estacionario caracterizado por cierta temperatura. A intensidades del láser lo suficientemente altas el rompimiento óptico inicia. Este resulta ser una transición de estado fuera del equilibrio desde un vapor parcialmente ionizado hasta un plasma completamente ionizado dominado por colisiones tipo Coulomb. En el marco macroscópico, el umbral depende del potencial de ionización, la distribución de estados eléctricamente excitados y átomos neutros y, sorpresivamente, de la temperatura inicial del material evaporado. Iones y átomos de cobre fueron utilizados para este modelo. Los resultados incluyeron concentraciones electrónicas y temperaturas iónicas y atómicas como funciones del tiempo en periodos de tiempo que van de 100ns hasta los milisegundos. En el modelo, las temperaturas electrónicas, iónicas y atómicas no se equilibraron hasta luego de varios milisegundos. Otros resultados incluyeron el cálculo de densidades de átomos de cobre neutrales en el estado base y ocho estados excitados en función del tiempo.

### ***2.3.2 Formación del Plasma LIBS en Sólidos, Líquidos y Gases***

Los trabajos iniciales en cuanto a LIBS se concentraron en el análisis de superficies sólidas pero, a medida que la capacidad de muestreo de la chispa láser fue mejor entendida, la técnica se extendió a una variedad de otras muestras. Hoy en día, LIBS es usada para analizar gases, líquidos, partículas alojadas en gases o líquidos. Las características generales de cada tipo de muestra se describen a continuación. Para comparación, la Tabla 2-1 lista temperaturas y densidades electrónicas para varios tipos de muestras según se

han reportado en la literatura. [24] Estos datos fueron recolectados usando un  $t_d=1\mu s$  y diferentes valores de  $t_b$ . Es necesario notar que la temperatura y la densidad electrónica dependen de estos parámetros. Por ejemplo, la temperatura obtenida en una muestra de tierra con un tiempo largo de integración tiene una temperatura significativamente menor que la temperatura obtenida de una muestra de roca con un tiempo de integración menor.

**Tabla 2-1.- Temperatura y densidad electrónica de plasmas de diferentes muestras**

Muestra	Temperatura (K)	Densidad electrónica ( $\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )	$T_b$ ( $\mu s$ )
En Aire	17000	0.3	1
Sobre Tierra	7000	--	10
Sobre Tierra	5000	0.096	50
En Agua	7950	0.9	0.25
Sobre Ti en Aire	7180	1.6	15
Sobre Ti en Agua	8880	21	15

Datos tomados de [19, 28-29]

### 2.3.2.1 Gases

En el caso de los gases, menos energía es usada en el proceso de atomización y más energía es dejada para la excitación. En general, mientras mayor es la irradiancia, más grande es la tasa inicial de iones en relación a los átomos neutros. El umbral de rompimiento es ligeramente mayor en gases que en superficies, a menos que el gas contenga partículas de materia. El volumen del plasma depende de la energía por pulso y la longitud de onda del láser. Para pulsos de energía de 200mJ, la longitud del plasma sería más grande para pulsos laser de  $\text{CO}_2$  (5-8 mm) de 357nm, y más pequeño para un láser Nd:YAG de 266 nm (1-5mm). Los gases moleculares pueden ser completamente disociados por el plasma y la composición molecular del gas puede ser modificada. La temperatura típica de este tipo de plasmas en las etapas tempranas es del orden de 20000K.[30]

### 2.3.2.2 Líquidos

Lo líquidos pueden ser analizados directamente al formar un plasma mediante laser en la superficie[31] o desde gotas del líquido[32]. Si el líquido es transparente para la longitud de onda del láser, el plasma puede formarse debajo de la superficie.[6] Comparado con el análisis LIBS en el aire, el plasma formado dentro del líquido decae con mayor velocidad (quenching), las líneas de emisión son más gruesas y desaparecen rápidamente, y la temperatura es

más baja que en los gases y por lo general empieza alrededor de 7000-12000K. Los límites de detección para determinados elementos en medios acuosos pueden ser incrementados mediante un método de doble pulso en el cual dos pulsos láser, separados en el tiempo, por lo general nano o microsegundos se dirigen a la muestra. El primer pulso produce una cavidad de vapor que luego es analizada por el segundo pulso, replicando el análisis que se le pudiese hacer a un gas.[33]

Adicionalmente, los contenidos de material disuelto en líquidos, en particular cationes pueden ser detectados y cuantificados a partir de depósitos obtenidos al secar alícuotas de los líquidos. [27, 34-36]

### **2.3.2.3 Partículas**

Las partículas atrapadas en líquidos (hidrosoles) o gases (aerosoles) son de gran interés para el monitoreo medioambiental y en la industria. Se han reportado dos estrategias básicas para obtener información de estos sistemas, las cuales son: [33]

1. Control directo desde el ambiente.
2. Captura de las partículas con filtros adecuados con un análisis subsecuente de la superficie del filtro mediante el láser.

La segunda opción es un caso especial de muestreo sólido que será discutido más adelante. En el primer caso, parte de la energía del pulso laser es utilizada para ablacionar o vaporizar el aerosol. Por lo general, resta suficiente energía para producir la excitación, obteniendo de esta forma espectros sumamente fuertes. En algunos casos la incompleta vaporización de las partículas individuales puede complicar la cuantificación.[37] Cuando se usa filtros, es necesario eliminar de manera adecuada el background introducido por el material del filtro. [33]

### **2.3.2.4 Superficies sólidas**

El rompimiento en superficies y la ablación son fenómenos complejos. Dependiendo de la presión ambiental sobre la superficie a ser analizada, el rompimiento de las especies elementales puede ser iniciado por ionización multifotónica (a baja presión), o por bremsstrahlung inverso (a alta presión), ambos seguidos por ionización de avalancha. El umbral de rompimiento está de dos o cuatro órdenes de magnitud sobre el caso de muestras gaseosas.



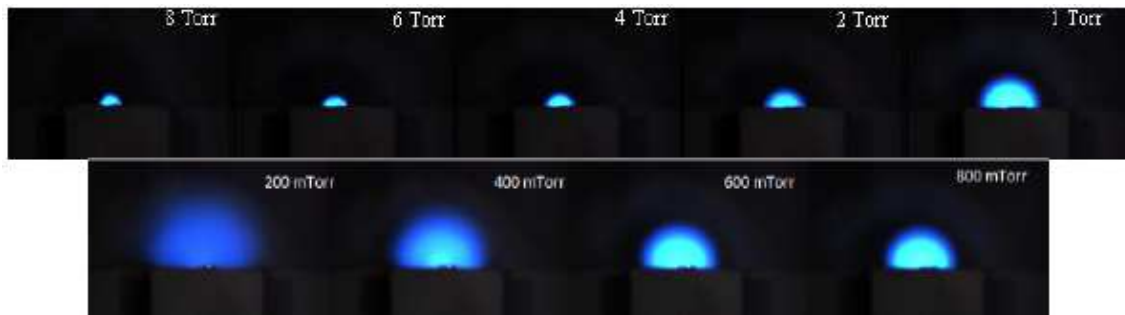
Para presiones bajas sobre la superficie, se alcanzan niveles de densidad iónica mayores para la misma intensidad incidente.[33] Muchos estudios han examinado la evolución del plasma como función del tiempo, posición y longitud de onda del láser incidente. Respecto a la longitud de onda, longitudes de onda larga como la de  $10.6\mu\text{m}$  de un láser de  $\text{CO}_2$ , tienen un diferente efecto que las longitudes de onda más cortas como la de  $248\text{ nm}$  de un láser KrF. Una longitud de onda larga es absorbida en un grado mucho mayor en el plasma debido a que la absorción varía con el cuadrado de la longitud de onda ( $\lambda^2$ )[33]. Esto interfiere con la absorción de la parte tardía del pulso laser. A longitudes de onda cortas, un mayor porcentaje de la energía del láser impacta en la superficie y es absorbida en espesores menores.[28]

El éxito de LIBS en superficies sólidas depende de la magnitud de la ablación del material dentro del volumen del plasma. Como un orden de magnitud referencial, la masa de materia ablacionada desde una superficie de aluminio varía desde  $5\text{ng}$  hasta los  $80\text{ng}$  por pulso para láseres. Existe una extensa literatura respecto de la ablación láser de una variedad de sólidos para una variedad de aplicaciones. Estas incluyen la aplicación analítica de generar aerosoles para otras técnicas de espectrometría, creación de nano estructuras, así como aplicaciones de superconducción. El uso de la ablación láser para micro muestreo ha sido revisado por Moenke-Blankenburg.[28] En este trabajo, se concluye que, a pesar de que muchas aplicaciones se han realizado abiertas al medio ambiente, la presión reducida o el uso de otros gases diferentes a la atmósfera normal, como gases nobles, proporcionan ventajas analíticas en muchos casos. En la Figura 2-6 se muestra cómo la apariencia visual de la chispa tiene una fuerte dependencia de la presión. Esta se debe a la posibilidad de expansión libre del plasma en condiciones de baja presión ambiental relativa. Respecto a otros gases, el uso de argón a presiones de  $10^3$  a  $10^6\text{ Pa}$ , por ejemplo, ha permitido disminuir las interferencias moleculares, e incrementar la intensidad de chispa.[33]

En el trabajo de Moenke-Blankenburg [33] también se discute sobre el efecto de la longitud de onda del láser, la longitud del pulso y la reflectividad de la muestra en la cantidad de material ablacionado. En general, la conclusión es que mayor ablación se alcanza con un pulso de mayor potencia. En el caso del

LIBS, sin embargo, es necesario encontrar un compromiso entre optimizar la señal y la cantidad total de material ablacionado. En algunos casos, un alto contenido de material puede degradar las propiedades del plasma, hacerlo más denso, y llevar a un menor desempeño analítico en LIBS.[33]

**Figura 2-6.- Plasma LIBS registrado bajo condiciones de presión atmosférica disminuida en aire.**



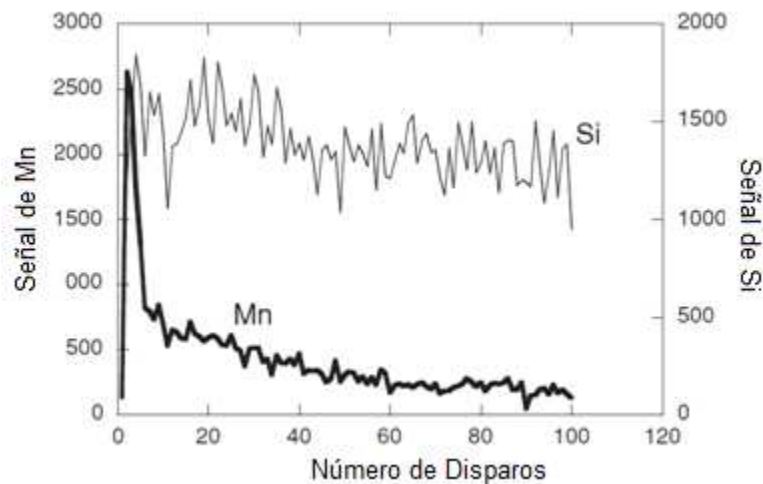
Las imágenes muestran el registro representativo de la luz del plasma en condiciones de expansión máxima para diferentes valores de presión atmosférica. Se registra la totalidad de la luz emitida durante un intervalo de 50ms. Nótese que la chispa dura solamente entre unos pocos y varias decenas de  $\mu$ s. Tomado de [21]

El tipo de láser, su longitud de onda, irradiancia, y en especial su duración (fs, ns,  $\mu$ s) definen de manera muy clara la calidad y apariencia del cráter de ablación que se puede obtener. [33] A su vez, para LIBS, las dimensiones del cráter influyen los resultados analíticos. La tasa de aspecto que relaciona la profundidad y el diámetro del cráter altera el proceso de rompimiento (breakdown), el cual es significativo cuando la mencionada tasa es mayor que 6[38]. Cuando la tasa de aspecto(diámetro del cráter sobre profundidad del cráter) es mayor a 5, la cantidad de energía que ingresa a la superficie incrementa hasta 10 veces la de una superficie plana.[39] Estudios recientes han investigado la temperatura del plasma y la densidad electrónica a diferentes puntos dentro de la formación del cráter.[23] Repetidos pulsos en un mismo punto pueden ser usados para un análisis de profundidad. Este método se usa para determinar el espesor de revestimientos o la edad de distintas capas de pintura, por ejemplo. Un trabajo donde este tipo de análisis reveló una variación con la profundidad para el manganeso pero no para el silicio en muestras de rocas se muestra en la Figura 2-7.[40]

Sólidos sumergidos en un medio acuoso pueden ser analizados mediante LIBS, lo cual muestra la versatilidad de la técnica, pero para lograr una emisión

significante es preferible utilizar en este caso una técnica de doble pulso.[29, 41] Si se analiza el sólido únicamente con un láser, la mayor parte de la energía se utiliza en la formación de una cavidad de vapor y queda muy poca energía para la excitación. En el trabajo de Pichahchy *et al.*[29], la cavidad de vapor producida por el primer láser tuvo un diámetro máximo de 8mm aproximadamente. El vapor en esa burbuja fue analizado por un segundo pulso formando un plasma con características similares encontradas por un pulso simple en el aire. Es necesario en estos casos tomar en cuenta la absorción de luz por parte del medio circundante, especialmente si la punta colectora de luz del instrumento se encuentra a cierta distancia del punto de impacto.

Figura 2-7.- Comparación de la señal LIBS de silicio y manganeso en un roca.



El muestreo repetitivo en un mismo punto de una muestra de roca permite comparar la disminución de la señal de manganeso a medida que el material es ablacionado, en comparación con la uniformidad de la señal de silicio . Tomado de [33]

## 2.4 LIBS como técnica analítica.

### 2.4.1 Ventajas y desventajas de la técnica

LIBS, como otras técnicas de EEA, tiene las siguientes ventajas comparado con otras técnicas de análisis elemental.[9]

- Habilidad de detectar todos los elementos.
- Capacidad de detección multielemental simultánea.
- Muestro y activación prácticamente simultáneos.

Además, dado que la chispa laser usa radiación óptica enfocada en lugar de un aparato físico como un par le electrodos para formar el plasma, LIBS tiene

muchas ventajas comparado con otras técnicas EEA convencionales. Estas son[5]:

- Simplicidad.
- Análisis rápido.
- No existe necesidad de preparación de la muestra.
- Permite análisis *in situ* requiriendo únicamente acceso óptico a la muestra.
- Capacidad de analizar muestras en estado sólido, líquido o gaseoso.
- Buena sensibilidad a elementos (por ejemplo Cl, F) que son difíciles de monitorear con otras técnicas EEA.
- Adaptabilidad a diferentes escenarios de medición.

Algunas de estas ventajas serán discutidas en detalle.

#### ***2.4.1.1 Variedad de Escenarios de Medición***

Existen muchos métodos de dirigir la luz del láser a una muestra para formar un plasma. Algunos de estos han sido desarrollados para el análisis a cortas distancias en las cuales la muestra se ubica adyacente al dispositivo LIBS y otras han sido diseñadas para análisis remoto en el cual la muestra puede estar a varios metros de los instrumentos. Algunos de los métodos más útiles se discuten a continuación.[5]

##### ***2.4.1.1.1 Análisis Directo***

Se muestra en la Figura 2-1. Es la configuración LIBS más básica, se usa un lente de distancia focal pequeña para enfocar el pulso laser en una muestra para formar un plasma. La luz del plasma puede ser recolectada usando una fibra óptica que transporta la luz a un dispositivo selector de frecuencias.[5]

##### ***2.4.1.1.2 Suministro por medio de Fibra Óptica***

El uso de fibras ópticas para transportar luz a través de largas distancias es muy bien conocido. Con mejoras en el desarrollo de fibras ópticas, ahora es posible enfocar una potencia del orden de los megavatios por centímetro cuadrado al final de la fibra, sin que esta se dañe, y transportar decenas de milijoules de energía a través de la fibra.[42](Figura 2-8(a)) Al ubicar un sistema de lentes en el extremo distal de la fibra o simplemente puliendo el

extremo de la fibra a una pequeña curvatura, el pulso láser puede ser enfocado para producir una chispa en la superficie. El transporte de pulsos láser a distancias mayores a 100m ha sido demostrado en varios trabajos. La luz del plasma puede ser colectada y transportada al sistema de detección usando la misma fibra óptica o una segunda fibra.[5]

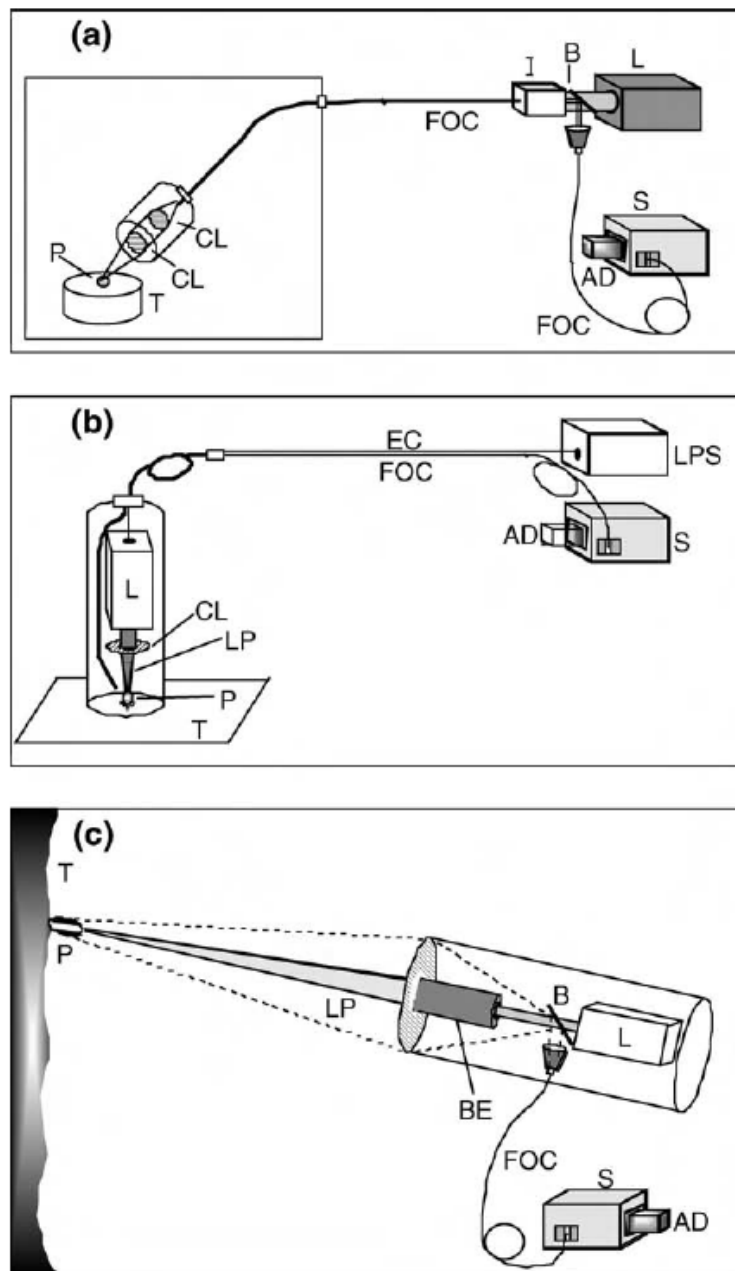
#### ***2.4.1.1.3 Sonda Compacta***

Con el desarrollo de los láseres miniatura de estado sólido, ha sido posible construir pequeñas sondas para emplearlas en mediciones LIBS remotas[43]. Un esquema se muestra en la Figura 2-8(b). La sonda contiene el láser, la óptica de enfoque, y una fibra óptica para colectar y transportar la luz del plasma. La fuente de poder del láser y los sistemas de detección están ubicados lejos de la sonda, conectados por un cable umbilical que alimenta al laser. Esta configuración tiene la ventaja, comparada con la de suministro por medio de fibra óptica, de que logra que una gran potencia pueda ser entregada al objetivo.[5]

#### ***2.4.1.1.4 Análisis Remoto***

En esta configuración, el pulso laser es enfocado en la muestra usando un sistema óptico de distancia focal grande[44]. Un esquema de esta metodología se presenta en la Figura 2-8(c).La distancia que se puede lograr depende de muchos parámetros incluyendo la energía del pulso láser y la potencia, la divergencia del rayo, las características espaciales, y el sistema óptico usado para enfocar los pulsos a distancia. Los resultados hasta la fecha son motivadores. Por ejemplo, con componentes de buena calidad, un plasma puede ser formado en una muestra de tierra a una distancia de 19m usando un pulso de 35mJ.[44] Claramente, en este caso, es necesaria la recolección eficiente de luz del plasma para obtener datos útiles.

Figura 2-8.- Diferentes escenarios en los que un plasma LIBS puede ser formado.



(a) Suministro por fibra óptica (b) Sonda compacta (c) Análisis remoto. Aquí L=láser, B=separador de rayos, I= inyector de pulsos, CL= lentes, T=objetivo, P=plasma, S=espectrógrafo, AD=Arreglo detector, LP=Pulso Láser, EC=cables eléctricos, LPS= Fuente de poder del láser, BE= Expansor de rayos. Tomado de [14]

Para este tipo de análisis, se requiere un lente o un espejo para incrementar el ángulo sólido sobre el cual la luz del plasma es recogida. El sistema de recolección de luz puede estar adyacente o ser colineal al eje óptico del sistema usado para enfocar el láser en la muestra.[44]

#### **2.4.1.2**      *LIBS no siempre requiere de una preparación previa de la muestra*

En general, LIBS no requiere preparación previa de la muestra, en contraste con la mayoría de los métodos EEA debido a que la ablación y la excitación ocurren simultáneamente en el mismo lugar. Debido a la alta potencia del láser enfocado en la muestra en el orden de los 10 GW/cm<sup>2</sup>, todos los materiales, incluyendo los no conductores y refractarios, son vaporizados. Enfocando los pulsos láser en gas o bajo la superficie de un líquido también se produce un plasma útil. En general, esta habilidad de analizar todo tipo de material convierte al LIBS en un método universal de análisis elemental. Sin embargo, es necesario notar que, a pesar que LIBS no requiere preparación de la muestra, a veces el plasma obtenido de la muestra aportará datos útiles luego de una limpieza de la superficie a analizar.[14]

#### **2.4.1.3**      *Análisis In Situ*

En técnicas EEA convencionales, en el caso más típico, la muestra es traída al instrumento e introducida en el dispositivo de vaporización/atomización. En LIBS, dado que el plasma es generado por luz enfocada, los materiales pueden ser analizados sin situ, simplemente apuntando el pulso laser al material a analizar. Por lo general, la distancia entre la muestra y el instrumento LIBS es pequeña, unos pocos centímetros o decenas de centímetros, sin embargo, como fue explicado anteriormente, la distancia puede ser de varios metros.[14]

#### **2.4.1.4**      *Rapidez de análisis*

La falta de preparación de la muestra y la simplicidad del LIBS son aplicables a lo que se puede considerar una medición en tiempo real. Debido al corto tiempo de vida del plasma (unas cuantas decenas de microsegundos), la alta velocidad con el cual un espectro puede ser obtenido, y el mínimo tiempo requerido para procesar el espectro, una simple medición en LIBS puede ser considerada inmediata. Sin embargo, en la práctica, se suelen hacer varias mediciones con los siguientes objetivos:[14]

1. Obtener una lectura promedio de la composición debido a la heterogeneidad de la muestra.
2. Retirar mediante ablación una superficie que recubra la muestra que se desea analizar.

3. Promediar, disparo a disparo, para reducir variaciones naturales en la intensidad del plasma.

El uso de múltiples pulsos para superar problemas en cuanto a toma de muestras asociados a (1) y (2) antes mencionados es obvio. Las ventajas que pueden ser obtenidas al usar varios disparos láser incluso cuando la muestra es uniforme han sido demostradas.[31] En la referencia [31] se hicieron mediciones de 50, 200 y 1600 pulsos láser de la misma muestra, a partir de las cuales se calcularon la media y las desviaciones estándar de las señales registradas. En este caso, la muestra era uranio en una solución de ácido nítrico. Se crearon repetidamente plasmas en la superficie del líquido cambiando la distancia de la lente a la muestra y, por lo tanto, las características del plasma. En estos plasmas las intensas ondas de presión que se creaban cuando el pulso laser impactaba en la muestra introdujeron variaciones importantes. Los resultados en esta caso se reportaron con valores de desviación estándar de 13.3%, 7.2% y 1.8%, respectivamente. La fuerte dependencia de la precisión con el número de pulsos promediados demostró la ventaja de las mediciones repetitivas.

## ***2.5 Otras consideraciones en LIBS***

### ***2.5.1 Homogeneidad de la muestra***

Una ventaja del LIBS es la habilidad de analizar muestras sin necesidad de preparación previa. Las muestras que han sido muy bien mezcladas, como gases y líquidos que contienen materiales disueltos pueden asumirse como homogéneos. En este caso, el número de disparos láser que necesitar ser promediados se determinan por factores como el método de muestreo, es decir, si cada pulso laser analiza el mismo volumen de la muestra; y el grado de las perturbaciones del plasma, por ejemplo si el líquido salpica al contacto con el láser. Otros tipos de muestras, sólidos en particular, no siempre se pueden asumir homogéneos. De hecho, excepto por algunos metales y plásticos, la heterogeneidad debe ser asumida. Dos tipos de heterogeneidad deben ser consideradas y se listan a continuación.[14]



### ***2.5.1.1 Heterogeneidad mayoritaria de la muestra.***

LIBS es un método de detección puntual puesto que el área a ser analizada por el láser es pequeña con un diámetro máximo de 1 mm, involucrando una masa muy pequeña del material. Las rocas, por ejemplo, pueden mostrar irregularidades visibles en la distribución de los materiales. Estas diferencias pueden ser promediadas usando varios disparos en diferentes áreas de la muestra.[45]

### ***2.5.1.2 La composición de la superficie no es representativa del volumen***

Algunas muestras, como las aleaciones metálicas, pueden tener una capa superficial que no es representativa de la composición de la muestra en su totalidad. Por ejemplo, algunos elementos en metales fundidos pueden ser segregados a la superficie a medida que el metal se enfría. Dependiendo de los parámetros del láser y las propiedades físicas de la muestra, cada análisis hecho por el pulso láser producirá un cráter con una profundidad que va de unos cuantos micrones hasta los 10 o 20  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, para obtener un análisis más representativo, el muestreo repetitivo en la misma ubicación puede revelar la verdadera composición de la muestra.[45]

### ***2.5.2 Efecto Matriz***

LIBS, al igual que otros métodos analíticos, muestra el llamado efecto matriz. En el efecto matriz, las propiedades físicas o la composición de la muestra afectan la señal de un elemento en particular al punto de que el cambio en concentración de uno o más de los elementos restantes de la matriz afectan la señal del elemento seleccionado incluso si su concentración permanece constante. Por ejemplo, la intensidad de la señal del silicio en agua, en acero y en tierra difiere mucho, incluso cuando la concentración de silicio en las tres matrices es la misma. Los efectos matriz se pueden dividir en dos clases, físicos y químicos.[46]

Los efectos matriz de origen físico dependen de las propiedades físicas de las muestras y generalmente están relacionados con el proceso de ablación en

LIBS. Diferencias entre calor específico, calor latente de vaporización, conductividad térmica, absorción, etc., de diferentes matrices pueden cambiar la cantidad de un elemento ablacionado de una matriz comparado con otra incluso cuando las propiedades del pulso láser son las mismas. Cambios en la cantidad de material ablacionado a menudo pueden ser corregidos al calcular la tasa de las señales de emisión de un elemento determinado en referencia a un elemento que se encuentre en la misma muestra y cuya concentración sea conocida. En este caso, se asume que las masas relativas ablacionadas pueden cambiar en cada disparo. La compensación de las diferencias de material ablacionado también ha sido logrado a través de métodos acústicos que monitorean el sonido producido por la chispa[46]. Otros efectos matriz físicos pueden ser observados, por ejemplo la dependencia de los límites de detección respecto al tamaño de grano.[47]

Los efectos matriz de origen químico ocurren cuando la presencia de un elemento afecta las características de emisión de otro elemento. Esto puede complicar la calibración de la técnica y, por lo tanto, la capacidad de obtener resultados cuantitativos. Estos efectos pueden ser compensados si la concentración y el efecto de las especies que interfieren son conocidas. Un ejemplo de efecto matriz químico es la reducción de la intensidad de emisión de una especie ionizada debido a la existencia de otra especie que se ioniza mucho más fácilmente o tiene mayor electronegatividad. La segunda especie incrementará la densidad electrónica en el plasma por lo que disminuirá la concentración de la primera.[48]

### ***2.5.3 Geometría de Muestreo***

En el análisis de un sólido, el plasma se formará en la superficie si la potencia es suficientemente alta incluso si la distancia entre la muestra y el sistema óptico es diferente a la distancia focal del sistema óptico. Estos cambios en la distancia entre el sistema óptico puede provocar cambio en la cantidad de masa ablacionada así como cambios en la temperatura y densidad electrónica del plasma que, a su vez, afecta la señal emitida por cada elemento[28]. Mantener la geometría de muestreo constante es importante para lograr

mejores resultados analíticos. En el análisis de algunas muestras, como suelo o rocas, por ejemplo, mantener la distancia entre la muestra y el sistema óptico no siempre es posible. Esto puede ser solucionado de muchas maneras. Entre las soluciones están el uso de un sistema óptico de gran longitud focal para enfocar los pulsos en la muestra de tal forma que los cambios de distancia entre la muestra y el sistema óptico puedan ser considerados despreciables. Alternativamente, el desarrollo de un sistema que cambie automáticamente la posición del sistema óptico podría mantener constante la distancia entre el mismo y la muestra.

#### ***2.5.4 Seguridad***

Como con otros métodos de EEA, existen ciertos problemas operacionales que deben ser considerados de forma adecuada para un uso seguro del LIBS. Estos son:[28]

1. El riesgo ocular o en la piel del operario provocado por el pulso láser.
2. El alto voltaje potencialmente letal utilizado por los circuitos del láser.
3. El potencial explosivo del pulso láser en ciertos materiales.
4. La posibilidad de generar materiales tóxicos aerotransportados.

Los primeros dos riesgos son cuidadosamente discutidos en la norma de seguridad industrial ANSI Z136.1 [49] En cuanto a los problemas 3 y 4, estos pueden ser tratados mediante un Procedimiento Operativo Estándar o un Plan de Control de Amenazas que identifiquen las amenazas relacionadas a procedimiento de muestreo y los pasos que deben ser tomados para mitigar estas amenazas[50].

## ***2.6 Desempeño Analítico del LIBS***

Los límites de detección, la precisión y exactitud del LIBS, probablemente, son más dependientes de las propiedades de la muestra que otras técnicas analíticas convencionales debido a que no es necesaria la preparación de la

muestra. En el análisis de laboratorio convencional, la preparación de la muestra es a menudo usada para procesar la muestra original a una forma estándar, una solución por ejemplo, removiendo características de la muestra original que puedan afectar al análisis. Límites de detección representativos en el LIBS para diferentes elementos se presentan en Tabla 2-2. En la tabla se puede notar que la diferencia de los límites de detección no solo depende de las características del láser y otros parámetros experimentales, sino también de la clase de matriz que se está analizando en cada caso.[35]

**Tabla 2-2.- Límites de detección con LIBS para elementos en diferentes matrices.**

<b>Elemento</b>	<b>Gas(ppm)</b>	<b>Líquido(ppm)</b>	<b>Superficie(ng/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Sólido(ppm)</b>
Ag			17	
Al		20		65(vidrio, 1 Torr) 130(Mena de Hierro)
As	0.5(aerosol)		440	
Ba		6.8	1	42(tierra) 265(tierra) 76(arena) 190(vidrio, 1 Torr)
Be	0.0006(aerosol)	10	1	9
Ca		0.8		85(glass,1 Torr) 30(Mena de Hierro)
Cd		500	300 , 400	
Cl	8,0.16,90			
Co			100	
Cr			160	40(Hierro) 10(Tierra) 30(Tierra)
Cs		1		
Cu			11	10(Aleación de Aluminio) 20(Tierra) 30(Tierra)
Fe				500(Tierra)
Hg	0.5(Aerosol) 0.005(Vapor)		15	
K		1.2		190(Vidrio, 1Torr)
Li		0.006, 0.013		10(vidrio, 1 Torr)

Mg		100		0.5(Aleación de Aluminio) 130(vidrio, 1 Torr) 230(Mena de Hierro)
Mn			115, 30	2(Aleación de Aluminio) 7(Aluminio) 100(Tierra) 509(Hierro)
Na	0.0061(Aerosol)	0.0075		14(vidrio, 1Torr)
Ni			185, 270	20(tierra), 30(tierra), 64(acero)
P	1.2(aerosol)			
Pb		12.5	450, 60	10(tierra) 50(Tierra) 57(Tierra) 298(Tierra) 17(Arena) 10(Concreto) 8000(Pintura de plomo)
Rb		0.1		
S	200(aerosol)			
Sb			280	
Si				14(Aleación de Aluminio) 600(Hierro) 600(Aluminio) 1500(Mena de Hierro)
Sn			50	
Sr			5	42
Ti				410(Vidrio, 1 Torr), 230 (Mena de Hierro)
U		100		1000(Tierra)
V			90	
Zn			135	160(Vidrio, 1Torr) 30(Tierra)
Zr				290(Vidrio, 1Torr)

Datos tomados de [19, 34-35, 37, 51]

El incrementar el desempeño analítico del LIBS es una pieza clave para expandir su aplicación en distintos escenarios. El trabajo en este aspecto se ha incrementado en los últimos años. El uso de métodos acústicos para compensar las diferencias en materiales ablacionados ya fue mencionado previamente. En otra área, la teoría ha sido combinada con experimentos para

derivar un esquema que relacione la intensidad de las líneas con sus concentraciones. Los métodos LIBS libres de calibración, CF-LIBS por su siglas en inglés, han sido desarrollados en los últimos años.[52-53] Estos métodos se basan en la asunción de que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico y además de que el plasma es ópticamente delgado. La temperatura se puede medir mediante el uso de Diagramas de Boltzmann o mediante la Ecuación de Saha. Con estos datos, se procede a encontrar la concentración de los elementos componentes de la muestra a partir de las intensidades de las líneas de emisión. Por lo general, este tipo de métodos se ve entorpecido por factores que alteran la luz detectada como son efectos de autoabsorción y el ensanchamiento de los picos a causa de distintos factores.[54]

### ***2.6.1 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. La linealidad se puede cuantificar mediante el coeficiente de correlación de la curva teórica ajustada a los puntos experimentales medidos sobre los estándares.[55]

### ***2.6.2 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.[55]

### ***2.6.3 Limite 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 es la mínima cantidad  $C_L$  que puede ser determinada por la técnica. Para la concentración más pequeña detectable, se determina el valor más pequeño de señal que se tenga para una concentración determinada. [55]

## ***2.7 Componentes de un Sistema LIBS***

### ***2.7.1 General***

Un diagrama general simplificado de un instrumento LIBS se muestra en la Figura 2-1. Los principales componentes incluyen un láser, un método de selección espectral, y un método de detección. Las especificaciones de cada componente del sistema LIBS así como el método de muestreo dependerán de la aplicación. Entre los factores a considerar se incluye:[14]

1. Los elementos a ser analizados en cuanto a número y tipo.
2. Las características de la muestra refiriéndose a la complejidad composicional, la homogeneidad entre otras.
3. El tipo de análisis que puede ser cualitativo o cuantitativo.
4. El estado de agregación de la muestra.

### ***2.7.2 El Sistema Láser***

Los parámetros importantes de un láser LIBS incluyen:

1. Pulso de energía.
2. Duración del pulso láser
3. Taza de repetición de pulsos.
4. Calidad del haz.
5. Tamaño/peso.
6. Requerimientos eléctricos y de enfriamiento.

La longitud de onda del rayo láser no es un factor importante en la mayoría de los casos pero puede ser un elemento a considerar en cuanto a seguridad óptica y rentabilidad. Por otro lado, una longitud de onda particular puede interactuar de mejor manera con un material específico.[18]

Los láseres de estado sólido, en particular los láseres Nd: YAG son usados típicamente en instrumentos LIBS. Estos láseres son fuentes confiables de potentes pulsos necesarios para generar el plasma. Además, existen láseres Nd: YAG compactos usados para instrumentación portátil.

### ***2.7.3 Métodos de Resolución Espectral***

La base de la técnica LIBS está en la recolección y el análisis de un espectro de emisión. Las líneas de emisión de los elementos son tabulados en varias fuentes. Las principales propiedades de un espectrómetro son:[18]

- La resolución, definida como la mínima separación en longitud de onda a la cual se puede observar dos líneas espectrales adyacentes como dos líneas separadas.
- El rango espectral que puede ser observado.

Las especificaciones de estas dependen del problema que se tiene en mano. Por lo general, se necesita una banda más ancha del espectro visible cuando se quieren monitorear varios elementos simultáneamente. Por otro lado, para aplicaciones sobre zonas espectrales muy definidas, se pueden elegir instrumentos de menor rango, pero mayor resolución espectral como un monocromador.

Aquí se presentan algunos ejemplos de diferentes métodos para la componente espectral de un sistema LIBS:[17]

1. Filtro ajustable acústico-óptico, AOTF por sus siglas en inglés, consistente en un material cristalino como  $\text{TeO}_2$  en el cual se aplica una onda de radio frecuencia. Al ajustar la frecuencia de la onda el filtro de banda de AOTF puede ser variado continuamente sobre un cierto rango.
2. Un monocromador es un espectrómetro que se ajusta para monitorear una determinada longitud de onda.
3. Un espectrógrafo es similar en su configuración básica a un monocromador excepto que éste tiene un plano de salida en el cual un rango continuo de longitudes de onda pueden ser detectadas usando un determinado tipo de arreglo de detector.



4. Un espectrógrafo echelle provee una excelente cobertura de rango espectral desde 190nm hasta los 800nm. Las líneas de emisión más intensas de muchos elementos yacen en esta región. Además, el poder de resolución en este tipo de instrumento está en el rango de 2500 a 10000.

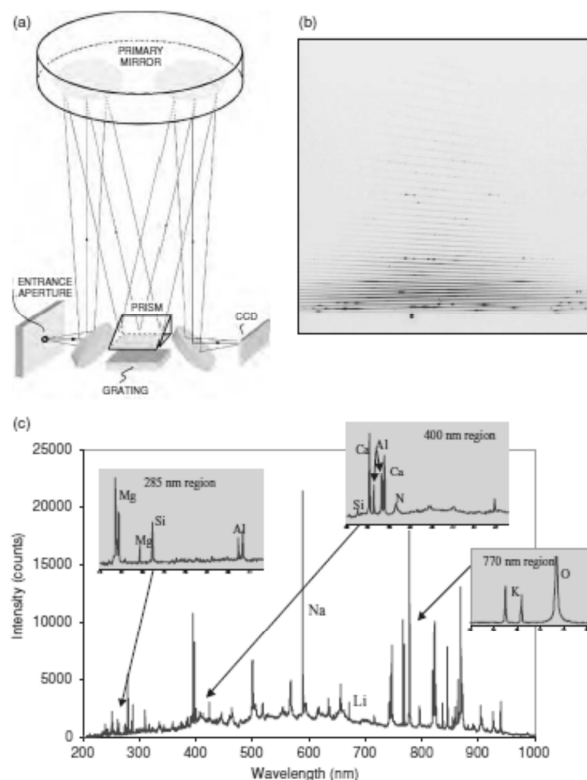
5. En el espectrógrafo Czerny-Turner, el cual es utilizado en el sistema LIBS del Laboratorio de Espectroscopía del Departamento de Ciencias de la EPN, la fuente luminosa de amplio espectro es disparada contra una ranura de entrada. La potencia de luz utilizable depende de la intensidad que es capaz de entregar la fuente en el área definida por la ranura de ingreso (amplitud\*longitud) y el Angulo de aceptación del sistema óptico. La ranura se encuentra en el foco efectivo de un espejo curvo (el espejo colimador), de forma tal que la luz reflejada por el colimador se encuentra colimada (tiene una longitud focal infinita). La luz colimada es luego refractada por un prisma o difractada por una red de difracción y luego recogida por otro espejo que se encarga de reenfocar la luz obtenida que ahora es de nuevo divergente, sobre la ranura de salida.

En el caso de AOTF, solamente un estrecho ancho de banda pasa a través de elemento selector. La luz transmitida es detectada utilizando un detector de fotones. Un instrumento que se usa con mayor frecuencia en mediciones LIBS es el espectrógrafo echelle mostrado en Figura 2-9(a). El dispositivo es un tipo de red de difracción que se caracteriza por presentar una densidad de líneas relativamente baja pero presenta mayor número de órdenes de difracción. Debido a esto, se obtiene una mayor eficiencia y menores efectos de polarización en rangos de longitudes de onda mayores. Al igual que otras redes de difracción, la red Echelle está formada por una serie de ranuras (escalones) con anchos cercanos a la longitud de onda de la luz a difractar. Esta estructura permite que la luz de la longitud de onda asociada a cada ranura sea difractada hacia la posición correspondiente al orden cero cuando su incidencia sea normal al plano de difracción; mientras que los órdenes mayores serán refractados con ángulos específicos definidos por la densidad de la red para cada orden seleccionado. La separación angular entre distintos órdenes

decrece monótonamente conforme aumenta el número de orden, por lo que para órdenes superiores la separación entre los mismos tiende a desaparecer, mientras que los órdenes menores suelen quedar correctamente separados. Se crea un espectrograma, observado en Figura 2-9(b), el cual contiene las intensidades de emisión que aparecen como puntos. Al usar un arreglo detector, la imagen se convierte en un espectro mediante el uso de un software como se muestra en la Figura 2-9(c). La ventaja de este dispositivo es el amplio rango de longitudes de onda que puede analizar con una razonable resolución espectral. Existe evidencia de que el uso de un echelle mejora considerablemente los resultados obtenidos mediante el LIBS.[18]

Recientemente, la disponibilidad de espectrógrafos portables y baratos del tipo Czerny-Turner han provocado un gran interés cuando se trata de diseñar y construir espectrómetros LIBS de amplio rango espectral y resolución relativamente buena.

**Figura 2-9.- Descripción de un espectrógrafo echelle.**



Un espectrógrafo echelle permite monitorear toda la región espectral útil para el LIBS. Un diagrama de un típico dispositivo echelle se muestra aquí. (a) Diferentes órdenes espectrales son apilados verticalmente para permitir la cobertura de una amplia región espectral. El espectrograma (b) se convierte mediante un software en un espectro(c). La buena resolución de este tipo de dispositivos se muestra para las regiones resaltadas. Tomado de[18]

#### **2.7.4 Detectores**

El tipo de detector a ser usado en un setup LIBS está determinado por el método de selección espectral. Los foto-detectores más simples incluyen tubos fotomultiplicadores (PMT) y fotodiodos (PD). Estos consisten en un material fotosensible que genera una señal proporcional a la cantidad de luz incidente. Al colocar pequeños elementos fotosensibles en arreglos lineales o bidimensionales, este arreglo puede proporcionar información concerniente al patrón de luz incidente. Ejemplos comunes de arreglos detectores son los arreglos de fotodiodos (PDA), los dispositivos de carga acoplada (CCD) y los dispositivos de inyección de carga (CID).[10]

Existe una gran diferencia entre los dispositivos PMT/PD y PDA/CCD/CID. La diferencia consiste en que los dispositivos PMT y PD son dispositivos de alta velocidad que pueden proveer una descripción temporal de la luz incidente en el dispositivo. Pueden ser usados para registrar el cambio en la luz del plasma o la señal de emisión elemental en el tiempo a medida que el plasma decae. Por otro lado, los dispositivos PDA/CCD/CID son dispositivos integradores de luz. Esto es, ellos recolectan la luz incidente por un periodo de tiempo, generalmente microsegundos, y luego la carga recolectada por los dispositivos es leída. Al ser arreglos de detectores, las señales guiadas en cada pixel del arreglo son leídas secuencialmente, un pixel a la vez. Limitando la velocidad a la cual el arreglo puede ser leído y preparado para otra medición.[1]

Como se dijo anteriormente, las mediciones LIBS son usualmente llevadas a cabo utilizando un análisis de la luz del plasma resuelto en el tiempo. Es importante remover la luz blanca de fondo que ocurre en la etapa temprana de la formación del plasma. Con los dispositivos PDA/CCD/CID esto se logra usando una placa de micro canal en frente del arreglo detector. Este componente actúa como una válvula de luz, el cual previene que la luz alcance a detector detrás de él. Cuando se activa, sin embargo, el micro canal amplifica la luz incidente convirtiéndola en electrones, amplificando el número de electrones y reconvirtiéndolos en luz que luego es detectada por los dispositivos PDA/CCD/CID. La señal de luz amplificada incide en el arreglo fotosensible y, al activar el micro canal al momento adecuado luego de la

formación del plasma se logra la detección resuelta en tiempo de la luz del plasma.[17]

La detección resuelta en el tiempo mediante dispositivos PMT/PD es distinta a la que se realiza con detectores de arreglos. Las señales en los dispositivos PMT/PD consisten en una corriente que es convertida en un voltaje por lo que requiere un procedimiento distinto. En estos dispositivos, la señal es obtenida integrando la corriente del detector sobre el tiempo deseado en un capacitor luego de la formación del plasma. La carga acumulada es convertida a un voltaje proporcional a la señal. Si se necesita monitorear múltiples longitudes de onda, varios ensambles PMT/PD pueden ser localizados en el plano focal del espectrógrafo.[38]

La cobertura espectral provista por un arreglo detector está determinada por el tamaño físico del arreglo y la dispersión espectral del espectrógrafo. El PDA es un arreglo unidimensional de diodos que proporciona información espacial en una dimensión sobre la intensidad. Es el espaciamiento típico entre fotodiodos individuales es de  $23\mu\text{m}$ , así un arreglo de 1024 pixeles medirá 25mm. Los dispositivos CCD y CID, por otro lado, son arreglo bidimensionales de fotodiodos que pueden proveer información a través de dos ejes. El tamaño típico de los pixeles es desde  $9\times 9\mu\text{m}$  hasta  $24\times 24\mu\text{m}$  con arreglos que van desde los  $576\times 384$  pixeles hasta  $3072\times 2048$  pixeles.[41]

### ***3 Análisis Cuantitativo LIBS libre de métodos de calibración***

#### ***3.1 Introducción***

Con LIBS se pueden detectar elementos presentes en una muestra con concentraciones que van desde el orden de las ppm sin la necesidad de preparar la muestra previamente. Existen otros tipos de técnicas, entre las que destacan la turbidimetría, el análisis UV, el análisis IR, la refractometría y la polarimetría que si bien necesitan la muestra y llevarla al estado líquido, tienen la ventaja de poseer gran precisión en cuanto a cuantificar concentraciones elementales. [14]

Un análisis cuantitativo basado en las áreas de líneas espectrales características para determinar la concentración de una sustancia en una mezcla dada puede realizarse de diferentes formas.[14] Un método utilizado para la determinación de la concentración de cada elemento de forma independiente requiere determinar las probabilidades de transición obtenidas de mediciones absolutas de las intensidades integradas para de allí relacionarlas respecto a los elementos que se sabe de antemano son más abundantes en la matriz.[56] Otra forma es comparar la intensidad de las líneas de emisión obtenidas respecto a la intensidad de la línea del elemento más abundante en la muestra. Este método solo requiere la tasa entre las probabilidades de transición de cada línea de emisión. [30] Ambos métodos requieren que la muestra que emite se encuentre en un equilibrio termodinámico tradicional. [45]

Otro enfoque ampliamente utilizado compara la intensidad de las líneas espectrales con estándares de calibración conocidos, y se basa en la construcción de curvas de calibración. [57] En LIBS, un problema básico es el del efecto matriz, el mismo que se puede observar al comparar dos concentraciones idénticas conocidas de un determinado elemento en muestra diferentes. Se esperaría ver intensidades de emisión idénticas pero esto no siempre se cumple. [55] El efecto fundamentalmente se debe a la complicada química que ocurre en el plasma, donde iones de los distintos elementos

compiten por electrones para neutralizarse bajo las condiciones puntuales, espaciales y temporales, del plasma. Es decir, el efecto matriz es un efecto del medioambiente químico que rodea a una determinada especie elemental en el proceso de evolución y expansión del plasma. Adicionalmente, La sensibilidad de las mediciones se ve también afectada, aun antes de la ignición del plasma, por el proceso específico de interacción láser-materia, esto incluye también el efecto matriz. [55]

El uso de curvas de calibración provee resultados muy buenos cuando se trata de muestras homogéneas, lo que quiere decir, efecto matriz constante.[14] Además es básico que se puedan conseguir estándares analíticos adecuados para las muestras en estudio. Sin embargo, a medida que la muestra se vuelve más complicada, como es el caso de muestras orgánicas o de materiales naturales minerales de características desconocidas, [45] las curvas de calibración no siempre son fáciles de crear. La noción de una muestra de referencia, donde las concentraciones de cada elemento son conocidas es aceptable en el caso de polímeros, por ejemplo.[45] ¿Cómo se puede crear una muestra de referencia para una muestra heterogénea o una muestra de matriz desconocida? Cuando la respuesta es ambigua o no es afirmativa, la reproducibilidad del LIBS se reduce considerablemente y los errores relacionados con las mediciones incrementan drásticamente. La construcción de una curva de calibración en estos casos es altamente complicada o incluso imposible. [45]

### **3.2 Fundamentos de la Técnica CF-LIBS (Según Ciucci et al., 1999)**

La noción del CF-LIBS fue propuesto por Ciucci et al.[3] Este procedimiento, en el caso ideal, proveía solución para muestras heterogéneas o para las cuales no existía una matriz conocida. La idea detrás de este método yace en evadir el efecto matriz haciendo cada medición autoconsistente, es decir, eliminando la necesidad de comparación con curvas de calibración. [14]Para que este método funcione, existen tres requerimientos para la ablación y el plasma formado: [14]

1. Ablación estequiométrica.

2. El plasma debe estar en equilibrio termodinámico local.
3. El plasma debe ser ópticamente tenue

Estos conceptos se explican a continuación.

### ***3.2.1 Ablación estequiométrica.***

Ablación estequiométrica significa que la composición de la masa ablacionada por el láser es representativa en cuanto a su composición de la muestra. Esto normalmente se cumple en LIBS y en otras técnicas de ablación láser, al menos a nivel de la superficie ablacionada. Según la literatura, ablación estequiométrica en materiales en estado sólido se puede observar aun con irradiancias superiores a  $109 \text{ W/cm}^2$ [58]. Es de notar sin embargo, que Borisov et al [38] han demostrado que el grado de ablación estequiométrica se reduce a medida que la profundidad del cráter causado por la ablación se incrementa. Se han propuesto dos hipótesis para este hecho. En primer lugar, factores geométricos pueden reducir sustancialmente la irradiancia que efectivamente ablaciona el cráter, y en segundo lugar, una reducción de la intensidad efectiva de ablación se da por apantallamiento por parte del plasma y por una variación térmica dentro del cráter.

### ***3.2.2 Equilibrio termodinámico local (LTE).***

El equilibrio termodinámico local es una aproximación que se utiliza en lugar de considerar un equilibrio termodinámico total en el plasma, que debido a la rápida y permanente expansión del mismo no puede existir. A diferencia del caso de equilibrio general, en el LTE se considera, en resumen, que, a pesar de que los parámetros intensivos del plasma varían en espacio y tiempo, lo hacen tan lentamente que en algún punto del plasma se puede considerar que se ha establecido equilibrio termodinámico en alguna vecindad de ese punto. Existen dos criterios esenciales que se necesitan cumplirse para poder considerar a un plasma en LTE. Estos criterios son:

### 3.2.2.1 *Criterio de densidad electrónica.*

Para que la población de estados excitados de los elementos en el plasma sea provocada predominantemente por colisiones con electrones y no por procesos radiativos, el plasma requiere una mínima densidad electrónica para asegurar estas colisiones. Los procesos radiativos como la absorción de fotones, radiación de recombinación y la emisión espontánea, son en este caso, despreciables. Esta densidad electrónica mínima se conoce como criterio de McWhirter y se define como:[23]

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

Donde

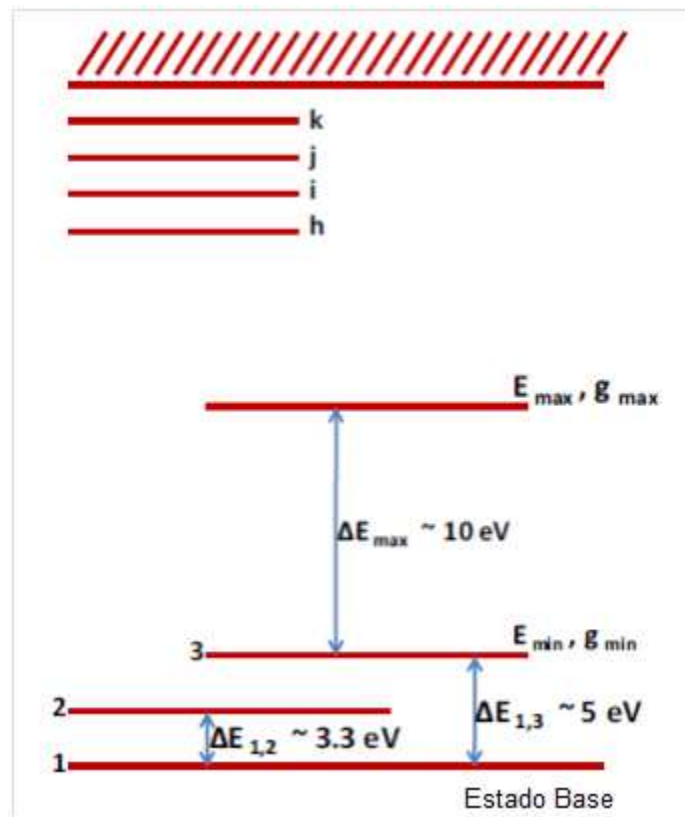
$\Delta E$ (eV): Distancia más grande entre dos niveles de energía adyacentes.

$T$ (K): Temperatura del plasma.

Esta condición se deduce a partir del átomo de hidrógeno y de átomos hidrogenoides en un plasma homogéneo, estacionario y ópticamente tenue [27]. La distancia más larga entre el estado base y el primer estado excitado para este tipo de átomos corresponde a 4 eV. Este no siempre es el caso para otros elementos, en la Figura 3-1 se muestra que la distancia entre niveles de energía más grande para el oxígeno no incluye el estado base. En este caso, se debe usar la distancia más grande.



Figura 3-1.- Esquema de algunos niveles de energía del oxígeno. Tomado de [19]



Considerando un plasma a 7000K, la densidad electrónica mínima requerida resulta ser: [23]

$$n_e = 8.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad [3-2]$$

Esta es una condición necesaria más no suficiente, para que exista el LTE que por lo general se logra durante las primeras etapas de vida del plasma. Debido a la larga  $\Delta E$  a menudo asociada con niveles de energía bajos, esta condición puede ser difícil de satisfacer. Una solución puede ser utilizar niveles de excitación más altos donde  $\Delta E$  sea suficiente para que el plasma se encuentre en un LTE parcial, es decir, ciertas variables intensivas del plasma varíen considerablemente y otras no.

### 3.2.2.2 Criterio de Temperatura

Como se explicó con anterioridad, el plasma consiste en diferentes tipos de partículas (electrones, átomos, iones, moléculas, etc.) en estados tanto fundamentales como excitados. Además, dentro del plasma ocurren varios procesos energéticos y para cada uno de estos se puede definir su propia temperatura. Por lo tanto, no existe definición para una temperatura única del

plasma, a menos que las diferentes temperaturas converjan y una sola pueda eventualmente describir completamente al plasma. Se pueden definir 4 tipos de temperatura para caracterizar un plasma,[23] que se describen a continuación.

#### ***3.2.2.2.1 Temperatura electrónica: Energía Cinética (Ley de Distribución de Maxwell-Boltzmann)***

Esta temperatura se asocia con el movimiento de los electrones. En el caso del plasma, esta temperatura se define de acuerdo con la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann. En este caso, no se consideran las interacciones entre los electrones y otras partículas, solo el movimiento de estos entre colisiones.

#### ***3.2.2.2.2 Temperatura de excitación: Energía Interna (Ley de Boltzmann)***

Los átomos, iones y moléculas dentro del plasma pueden alcanzar configuraciones de energía altas a medida que la temperatura a la que se encuentra cierta vecindad del plasma aumenta en la medida en la que el intercambio de energía en los procesos del plasma conduce a estados más excitados para algunas partículas del plasma. Para una especie en particular, esto es tipo de átomo o ión, la población de estos niveles de energía obedece a la ley de Boltzmann que está definida completamente por la temperatura de excitación.

#### ***3.2.2.2.3 Temperatura Iónica: Energía de Ionización (Ley de Saha): Temperatura Iónica***

La ley de Saha se utiliza para describir la distribución de la ocupación de una determinada especie iónica o neutral en el plasma a través de sucesivos grados de ionización dentro de un plasma, es decir, la distribución del mismo elemento en diferentes estados de ionización. En un espectro LIBS típico, esta distribución se limita a especies ionizadas una vez.

#### 3.2.2.2.4 *Temperatura de radiación: Energía de Radiación (Ley de Planck)*

La ley de Planck describe la distribución espectral de la intensidad de la radiación electromagnética emitida por un cuerpo negro, es decir, en nuestro caso un plasma ópticamente tenue.[14] Para el caso de estudio, es la temperatura que se le puede asociar a la intensidad de las líneas de emisión detectadas.

En un instante dado, cada una de estas temperaturas puede tener un valor diferente condicionado por un equilibrio individual, sin necesidad de estar en equilibrio con el resto. Sin embargo, el equilibrio térmico completo (CTE) se define cuando todas la temperaturas son simultáneamente iguales, con una única temperatura del plasma.[23]

$$T_{e^-} \equiv T_{exc} \equiv T_{ion} \equiv T_{rad} \quad [3-3]$$

En un plasma LIBS, el CTE nunca puede ser logrado porque es necesario que el plasma sea ópticamente tenue y que las condiciones le permitan termalizarse al plasma. Debido a la forma de creación del plasma en LIBS este está en permanente expansión lo cual impide esa termalización. Como se indicó, para poder aplicar la ley de Planck al plasma, se requiere que éste sea ópticamente tenue para todas las frecuencias.[10] Por otro lado, el tiempo de emisión de las especies en el plasma y la duración del pulso láser son mucho más pequeñas que el tiempo de vida del plasma. Por lo tanto, la emisión total no es debida solamente a la foto-excitación. En un plasma LIBS típico, la emisión debida a las colisiones de los electrones es la predominante en los momentos tempranos de evolución. Esto explica por qué a menudo la temperatura de irradiación se puede desacoplar de las demás temperaturas, lo que permite a su vez definir una temperatura característica que satisfaga las leyes de Maxwell, Boltzmann y Saha. En este caso, bajo estas condiciones no podemos hablar de CTE pero si del equilibrio local LTE. [10, 23, 47]

A las consideraciones fundamentales anteriores, debe añadirse otras de orden más práctico. La colección de la luz emitida por el plasma, por ejemplo, depende del ángulo sólido de apertura en el sistema de detección. Debido a esto, incluso si el plasma alcanza las condiciones de LTE, en él solamente se pueden medir valores promedio de T y  $n_e$ , sin tomar en cuenta el

hecho de que el plasma tiene diferentes temperaturas (LTE) en posiciones espaciales diferentes. En el estudio realizado por Panne et al.[40] se pudo notar que la disposición geométrica del colector en el montaje LIBS generaba distintas lecturas de temperatura y densidad electrónica dependiendo de donde se ubicaba este colector de luz. La influencia de la posición del sistema de recolección debe ser tomada en cuenta cuando se compara datos espectrales obtenidos en diferentes experimentos.

Mientras que algunos autores dudan de la existencia del LTE en plasmas inducidos por láser debido a la alta imprecisión de los valores de la función de partición,[8, 54, 59] Simeonsson et al.[22] han estimado que el equilibrio cinético entre electrones, iones y átomos neutrales se alcanza apenas 10ns después de que el pulso láser impacta, mientras que los estados excitados necesitan alrededor de 50ns para alcanzar una distribución tipo Boltzmann. Existen otros trabajos que apoyan esta hipótesis, lo que permite que la nube electrónica transfiera su energía absorbida a los iones durante la duración del pulso láser y que el tiempo necesario para completar la transferencia está entre 10-11 $\mu$ s. Se concluye de estos resultados que la temperatura electrónica se puede asumir cercana a la temperatura iónica.

Usando los trabajos indicados como referencia, en este trabajo se asumirá que el estado LTE se puede considerar como una buena aproximación para el plasma utilizado en la técnica LIBS, debido a que por lo general, para retrasos de adquisición mayores a 1 $\mu$ s las condiciones son correctas. Por otro lado, si se escoge un retraso inadecuado, el criterio de McWhirter puede ser violado [23] y podrían no existir suficientes electrones para provocar la termalización temprana del plasma lo que puede generar una señal de emisión pobre. Estas hipótesis deben ser sustentadas ya sea mediante una modelización adecuada del plasma o con ayuda de una detección del plasma resuelta en tiempo y espacio. Con esto se pueden controlar de alguna forma el hecho de que el estado del plasma depende mucho de las propiedades que influyen su formación, es decir, la energía del pulso láser, la duración del pulso, el ambiente gaseoso en el que se encuentra la muestra, el tiempo de retraso del sistema de adquisición, etc. Estos parámetros necesitan ser exactamente

detallados para asegurar la reproducibilidad de los resultados experimentales.[14]

No obstante, el éxito en la aplicación de la técnica LIBS no depende únicamente de las condiciones en las que se forma el plasma. Una vez que las especies contenidas en el plasma emiten luz, esta necesita viajar a través del plasma para ser detectada y para esto es necesario tener en cuenta si el plasma es ópticamente tenue.

### ***3.2.3 Plasma ópticamente tenue***

Entre el momento en el que un fotón es emitido y el momento en el que es detectado, existe la posibilidad de que sea reabsorbido por otros átomos o iones presentes en el plasma. En un plasma ópticamente denso, esto es especialmente cierto y gran parte de la radiación no puede salir del plasma debido a la alta tasa de re-absorción. Cuando la mayoría de los fotones se pueden detectar directamente, se dice que el plasma es ópticamente tenue. Esta es condición ideal para LIBS pero, desafortunadamente, no siempre se da el caso.[5] En general, la opacidad de un plasma depende de los elementos presentes en el. Sin embargo, como se verá más adelante, siempre se pueden idear mecanismos para estimar y corregir el efecto de autoabsorción dentro del plasma y mejorar la confiabilidad del análisis LIBS.

### ***3.3 Factores que afectan el diagnóstico del plasma***

Para poder extraer de forma correcta información sobre la densidad electrónica y la temperatura del plasma es necesario entender los diferentes mecanismos de ensanchamiento de las líneas espectrales, y los fenómenos de auto absorción y auto inversión que sirven como elementos referentes del estado del plasma. Estos mecanismos se explican al detalle a continuación. [5, 51]

### 3.3.1 Mecanismos de Ensanchamiento de las líneas espectrales

#### 3.3.1.1 Ensanchamiento natural de línea

El ensanchamiento natural de una línea de emisión se origina a partir del tiempo finito que un átomo pasa en un estado excitado  $E_i$  y la línea resulta en un perfil lorentziano. Si el tiempo promedio en el estado  $E_i$  es  $\Delta t$ , entonces el Principio de incertidumbre de Heisenberg establece que:[62]

$$\Delta E_i \Delta t_i \geq \frac{h}{2\pi} \quad [3-4]$$

Según Bohr, la frecuencia  $\nu_{ij}$ (s-1) considerada para una transición desde  $E_i$  hasta  $E_j$  es:

$$\nu_{ij} = \frac{E_j - E_i}{h} \quad [3-5]$$

Llamando  $\Delta \nu_{Natural}$ (s-1) al el ancho de línea natural, éste puede ser expresado como:

$$\Delta \nu^{Natural} = \frac{\left(\frac{1}{\Delta t_i} + \frac{1}{\Delta t_i}\right)}{2\pi} \quad [3-6]$$

#### 3.3.1.2 Ensanchamiento Doppler

El ensanchamiento Doppler [62] es el ensanchamiento de las líneas espectrales debido al Efecto Doppler resultante del movimiento térmico de átomos, iones y moléculas dentro del plasma ya sea porque estos se acercan o se alejan del detector. Mientras mayor sea la temperatura o la presión dentro del plasma, más rápido se moverán las partículas incrementando los desplazamientos respectivos al rojo o azul. Se considera que las partículas en movimiento tienen una distribución de velocidades que obedece a la ley de distribución de Maxwell resultando en un perfil gaussiano. El ancho del pico a media altura (FWHM) del perfil depende de la frecuencia de la línea espectral, la masa de partícula que emite, y su temperatura las cuales están relacionadas de la siguiente manera:[62]

$$\Delta \lambda^{Doppler} = (7.16 \times 10^{-17}) \lambda \left(\frac{T}{m}\right)^{1/2} \quad [3-7]$$

Donde:

T(K): Temperatura del emisor.

$m(\text{u. m. a})$ : Peso atómico del emisor.

$\lambda(\text{Å})$ : Longitud de onda.

Para el rango espectral frecuentemente usado en LIBS, el ensanchamiento Doppler no es el principal mecanismo de ensanchamiento. [62]

### 3.3.1.3 *Ensanchamiento por colisiones (Ensanchamiento Stark)*

El ensanchamiento inducido por colisiones, a veces llamado ensanchamiento de presión, es el resultado de la deformación de los átomos o moléculas cuando rebotan entre sí. Por ejemplo, los átomos y moléculas podrían ser no tan simétricos luego de una colisión como lo fueron antes de ella. Estas deformaciones perturban los niveles de energía de los átomos o moléculas, cambiando ligeramente las frecuencias de las líneas de emisión o absorción por lo que las líneas espectrales se ensanchan. Este efecto depende de la temperatura y presión del plasma.[62]

El ensanchamiento Stark es un caso particular de ensanchamiento de presión donde los átomos interactúan con las partículas cargadas que los rodean. De acuerdo con la mecánica cuántica, [63] esta interacción modificará ligeramente los niveles de energía del átomo provocando un ensanchamiento de la línea espectral. El ensanchamiento es homogéneo y corresponde a un perfil lorentziano. Este tipo de ensanchamiento surge de la fuerza de Lorentz que describe la fuerza ejercida por una partícula cargada que se mueve en un campo electromagnético la cual está dada por:[62]

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad [3-8]$$

Dónde:

$\vec{E} \left( \frac{\text{Voltio}}{\text{m}} \right)$ : Vector intensidad de campo eléctrico

$\vec{B}(\text{Tesla})$ : Vector inducción magnética

$\vec{v} \left( \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)$ : Vector velocidad de la partícula cargada

Durante la expansión del plasma, donde la densidad electrónica es alta, este es el principal mecanismo de ensanchamiento. [62]

### 3.3.1.4 *Ensanchamiento Instrumental*

Las líneas de emisión también experimentan ensanchamiento debido a la resolución del instrumento. Esto depende, principalmente, del sistema de dispersión y del detector. Este tipo de ensanchamiento produce un perfil gaussiano. [62]

### 3.3.2 *Auto absorción y Auto inversión*

Si un fotón emitido desde un átomo es absorbido por otro átomo cercano del mismo elemento al cual se considera estar a la misma temperatura y rodeado por la misma densidad electrónica, se dice que la línea espectral ha sido autoabsorbida. [21] Las transiciones que involucran el nivel fundamental son más afectadas por este tipo de perturbación. [21] Cuando un fotón es emitido desde el núcleo caliente del plasma y absorbido por un átomo del mismo elemento en el exterior, donde la temperatura más baja y la densidad electrónica es diferente, se observa el fenómeno de auto inversión. [55] Ambos fenómenos dan lugar a líneas espectrales distorsionadas como se aprecia en la Figura 3-2. La auto inversión provoca ensanchamiento y más importante una hendidura en el pico. La auto absorción ensancha el pico haciéndolo difícil de distinguir de otros picos no distorsionados. [21, 55]

Se ha dado un gran énfasis al análisis de líneas espectrales debido a que estos son la base del diagnóstico del plasma y de la técnica LIBS. Debido al problema de la auto absorción y la auto inversión, es crucial seleccionar cuidadosamente las líneas espectrales. Las líneas auto absorbidas no siempre son fáciles de identificar debido a que tienen la misma altura que las no absorbidas. Adicionalmente, estos efectos que cambian notablemente la forma de los perfiles de emisión correspondientes provocan que las áreas de los picos no escalen linealmente con la concentración original de los elementos emisores en el plasma. Esto es muy importante de considerar cuando se discute la capacidad de LIBS de ser usada como una técnica cuantitativa. [21, 55] Para evitar estos efectos, las líneas espectrales escogidas para análisis deben tener idealmente:[2]

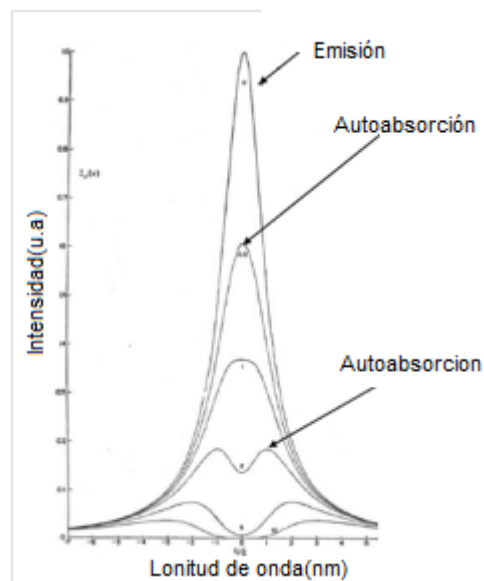
- Gran intensidad en el rango espectral de trabajo



- Superposición mínima con otras líneas
- Auto absorción mínima
- Saturación del detector nula.

En la práctica, estas líneas ideales son muy difíciles de lograr. Cuando se sabe que una línea ha sido auto absorbida, su intensidad debe ser corregida antes de ser usada o excluida de los cálculos.[54]

**Figura 3-2.- Deformaciones de los picos debidas a la autoabsorción y auto inversión espectrales**



### 3.4 Diagnóstico del Plasma

La dinámica del plasma y su evolución temporal ha atraído el interés de investigadores durante algunas décadas. [30, 45, 56] La evolución espacial y temporal de los plasmas en LIBS han sido exhaustivamente estudiadas para entender los diferentes fenómenos que ocurren luego del impacto del láser. Un cierto énfasis se ha dado al estudio de la temperatura del plasma y la densidad electrónica debido a que con ellos se logra conocer otras propiedades del plasma. Algunos de estos cálculos, principalmente los concernientes al cálculo de la temperatura, pueden llevarse a cabo únicamente si se considera al plasma en LTE. Bajo estas condiciones, en el modelo de CF LIBS que se usa en este trabajo, para un típico plasma LIBS, solamente los átomos neutrales y los átomos ionizados se toman en cuenta para los siguientes cálculos.[30]

### 3.4.1 Cálculo de la Temperatura

Para el cálculo de la temperatura, se toman en cuenta las diferencias entre las intensidades de las líneas en lugar del ensanchamiento. Se han reportado algunos métodos diferentes para realizar este cálculo los cuales son: [23]

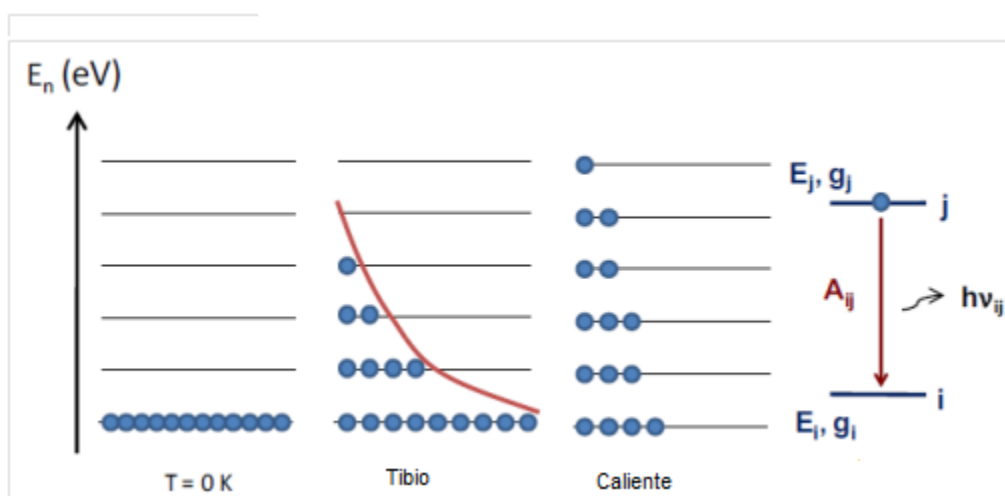
1. Diagrama de Boltzmann
2. Diagrama de Saha-Boltzmann
3. Temperatura iónica

Para estimar las temperaturas correspondientes a cada método se asume que el plasma esta en LTE.

#### 3.4.1.1 Método de Boltzmann (Temperatura de Excitación)

Existe una relación entre la emisión de transición y la ecuación de Boltzmann. A 0K, todos los átomos están en su configuración electrónica elemental. Además, a esta temperatura, se considera que los átomos no tienen movimiento y no tienen energía cinética, dentro de los límites cuánticos establecidos por el principio de incertidumbre. A medida que la temperatura aumenta, éstos se empiezan a mover y ganan más energía para acceder a diferentes configuraciones como se ven en la Figura 3-3. A una temperatura lo suficientemente alta, las colisiones entre electrones y átomos pueden ser suficientes para excitar internamente a los átomos. La distribución de población entre los diferentes niveles de energía obedece a la ley exponencial de la distribución de Maxwell-Boltzmann: [61, 64]

Figura 3-3.- Población de niveles de energía electrónicos según la ley de Boltzmann



$$N_i^Z = N^Z \frac{g_i e^{-\left(\frac{E_i^Z}{k_B T}\right)}}{U^Z(T)} \quad [3-9]$$

Donde:

$N_i^Z$  (cm<sup>-1</sup>): Número de partículas en el estado i

$E_i^Z$  (eV): Energía del i-ésimo estado

$g_i$ : Degeneración del nivel de energía i

T(K): Temperatura absoluta

$N$  (cm<sup>-1</sup>): Número total de partículas

Z: Z=0 para átomos neutrales y Z=1 para átomos ionizados 1 vez

El denominador  $U^Z(T)$  se conoce como función de partición estadística y puede ser calculado por la ecuación:[65]

$$U^Z(T) = \sum_i g_i e^{-\left(\frac{E_i^Z}{k_B T}\right)} \quad [3-10]$$

Los átomos excitados pueden regresar a sus configuraciones de energía base emitiendo fotones. Las líneas espectrales corresponden a las transiciones que se llevan a cabo entre estos niveles en el espectro de emisión. Cada fotón tiene una específica longitud de onda que es única para cada transición. La intensidad de línea, relacionada con el número de átomos que efectivamente realizan la transición radiativa en cuestión, puede ser calculada de la siguiente ecuación, la cual calcula la intensidad emitida por un cierto número de partículas en una determinada longitud de onda: [2]

$$I_{ij}^Z = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} N_i^Z A_{ij} \quad [3-11]$$

Donde:

$I_{ij}^Z$ : Intensidad de línea

$\lambda_{ij}$  (nm): Longitud de onda de la transición

$A_{ij}$  (s<sup>-1</sup>): Probabilidad de transición

Si utilizamos la Ecuación 3-9 en la Ecuación 3-11, la intensidad puede ser expresada como:

$$I_{ij}^Z = \frac{hcN_i^Z g_i A_{ij}}{4\pi\lambda_{ij} U^Z(T)} e^{-\left(\frac{E_i^Z}{k_B T}\right)} \quad [3-12]$$

Tomando logaritmos la Ecuación 3-12 se lineariza y se obtiene

$$\ln\left(\frac{I_{ij}^Z \lambda_{ij}}{g_i A_{ij}}\right) = -\frac{E_i^Z}{k_B T} + \ln\left(\frac{hcN_i^Z}{4\pi U^Z(T)}\right) \quad [3-13]$$

Si la energía de los niveles superiores para cada transición es conocida, junto con su degeneración, probabilidad de transición y longitud de onda, entonces la temperatura de excitación puede ser deducida. El uso de transiciones entre niveles ampliamente separados produce resultados más precisos.[10, 66] Este método para determinar la temperatura de las especies iónicas en un plasma se conoce como el método de Boltzmann.

Típicamente, al valor de  $A_{ij}$  únicamente se lo conoce con una precisión de 10% al 30%. Algunos autores creen que en la práctica, la linealidad del diagrama es una indicación de que el LTE se ha satisfecho,[66-67] mientras que otros investigadores piensan que la línea recta puede ser obtenida incluso fuera del LTE.[64] En ambos casos, se concluye que la temperatura de excitación del plasma es inversamente proporcional a la pendiente del diagrama de Boltzmann.

Para resultados más confiables, las líneas espectrales deben ser aisladas sin interferencia de otras transiciones. Estas condiciones pueden ser satisfechas en metales de transición o metales alcalinos térreos en los cuales su amplio número de transiciones están disponibles en el espectro visible.[64]

### 3.4.1.2 Método del diagrama de Saha-Boltzmann

El esquema de Boltzmann tiene la conveniencia de ser relativamente simple, pero no es muy preciso. La distancia energética entre los niveles superiores y los inferiores en una transición es por lo general pequeña para el mismo estado de ionización. Una forma de hacer el análisis más preciso es incrementar el rango de energías en el que se trabaja. Esto se puede hacer usando la información de tanto las especies neutras como las iónicas en un diagrama combinando la ley de distribución de Boltzmann y la ecuación de Saha siguiente:[42, 58]

$$\frac{N_e N^Z}{N^{Z-1}} = \frac{2U^Z(T)}{U^{Z-1}(T)} \left( -\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\left( -\frac{E_\infty^Z - E_\infty^{Z-1}}{k_B T} \right)} \quad [3-14]$$

Donde

$E_\infty^Z$ : Energía requerida para extraer Z-1 electrones de una especie

$N_e(\text{cm}^{-3})$ : Densidad electrónica

$N^Z$  Densidad de iones en el estado de ionización Z.

La ecuación de Saha calcula la cantidad de especies a partir de la densidad, la temperatura y la composición química de un plasma. Utiliza la suposición de equilibrio termodinámico y toma en cuenta las interacciones fotón-partícula, no toma en cuenta las interacciones por choques. Por lo tanto, calcula la cantidad de electrones libres en el sistema.[24] El método basado en el uso de esta ecuación, llamado método del diagrama de Saha-Boltzmann, permite trabajar sobre un rango mayor de energías produciendo un diagrama más preciso.

Para los siguientes cálculos, se considera que el plasma se encuentra en LTE. Por lo tanto, se considera que la temperatura de excitación y la temperatura iónica son iguales. Entonces, la ecuación de Saha-Boltzmann está definida por una sola temperatura. El resultado de la linealización es una ecuación similar a la Ecuación 3-13:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}^Z \lambda_{ij}}{g_i A_{ij}}\right)^* = -\frac{E_i^{Z*}}{k_B T} + \ln\left(\frac{hcN^0}{4\pi U^0(T)}\right) \quad [3-15]$$

Donde:

$N^0$ : Numero de átomos neutrales

$U^0(T)$ : Función de partición para átomos neutrales

\* Datos de iones y átomos neutros

La Ecuación 3-15 es válida para iones y átomos neutros, pero, para graficarlos en el mismo diagrama, se necesita hacer algunos ajustes. Es importante tener en cuenta que para las expresiones marcadas con \* se deben realizar los siguientes cambios ya que es necesario tomar en cuenta además de la energía de transición ( $E_i^Z$ ), la energía requerida para extraer z-1 electrones del átomo ( $E_\infty^Z$ )

Para la abscisa

$$E_i^{Z*} = E_i^Z + E_\infty^Z \quad [3-16]$$

Para la ordenada

$$\ln\left(\frac{I_{ij}^Z \lambda_{ij}}{g_i A_{ij}}\right)^* = \ln\left(\frac{I_{ij}^Z \lambda_{ij}}{g_i A_{ij}}\right) + z \ln\left(2 \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3 N_e}\right) \quad [3-17]$$

Como se observa fácilmente, para  $Z=0$  la ecuación de Saha-Boltzmann se vuelve idéntica a la ecuación de Boltzmann. Para especies ionizadas, el término multiplicado por z de la Ecuación 3-17 depende de la temperatura, por lo tanto, se necesita de un proceso iterativo para determinar la temperatura. Por lo general y como se verá más adelante, se necesitan de unas pocas iteraciones para que el proceso converja.

### 3.4.1.3 Temperatura Iónica

La temperatura iónica, es decir, la temperatura a la que se encuentran los iones dentro del plasma, también usa la combinación de la ecuación de Saha y de la Ecuación de Boltzmann. En este caso, se puede encontrar la temperatura de las especies ionizadas de una determinada especie. El uso de las condiciones

de LTE junto con la información de cada transición de dos estados diferentes de ionización proporcionan la siguiente tasa de intensidades de líneas de emisión entre iones de cualquier grado de ionización y átomos neutros.[26, 57]

$$\frac{I_{ion}}{I_{átomo}} = \frac{4.85 \times 10^{15}}{N_e} \left( \frac{g_i A_{ij}}{\lambda_{ij}} \right)_{ion} \left( \frac{g_i A_{ij}}{\lambda_{ij}} \right)_{átomo} T^{3/2} e^{\left( \frac{E_{ion}^Z - E_{átomo}^Z}{k_B T_{ion}} \right)} \quad [3-18]$$

A partir de esta ecuación, se puede calcular la temperatura iónica si se conocen las energías de transición junto con la densidad electrónica y los parámetros espectroscópicos de cada transición.

### 3.4.2 Cálculo de la Densidad Electrónica

Para el análisis de las líneas espectrales que se utilizan en los esquemas indicados es importante determinar la forma de sus perfiles. En general, en LIBS, cada línea espectral puede ser ajustada con una curva de Voigt, que resulta de la convolución de un perfil de Lorentz (ensanchamiento natural y Stark) y un perfil de Gauss (ensanchamiento instrumental y Doppler). En términos prácticos, tanto el ensanchamiento Doppler como el ensanchamiento Natural se consideran despreciables en la apariencia de las líneas de un espectro atómico en un plasma LIBS. El perfil de una línea entonces puede determinarse como:

$$V(\Delta\lambda(nm)) = G(\Delta\lambda_{ints}) \otimes L(\Delta\lambda_{Stark}) \quad [3-19]$$

Dónde, la operación  $\otimes$  representa la convolución [62].

#### 3.4.2.1 Efecto Stark Lineal

Existe una relación directa entre el ensanchamiento Stark y la densidad electrónica, especialmente en tiempos de retraso cortos en los cuales el plasma es bastante denso.[62] Para el hidrógeno y átomos hidrogenoides, por ejemplo, esta relación es lineal. La densidad electrónica puede ser calculada usando la siguiente ecuación. [62]

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} \left( \frac{\Delta\lambda_s}{\alpha_{1/2}} \right) \quad [3-20]$$

Donde:

$\Delta\lambda_s(\text{Å})$ : FWHM de la línea

$\alpha_{1/2}(\text{\AA})$ : Mitad del ancho del perfil Stark reducido.

Valores del parámetro  $\alpha_{1/2}$  pueden ser encontrados en la literatura[47] con una precisión del 10%.

El efecto Stark lineal puede ser calculado en teoría usando la teoría de perturbaciones estacionarias en primer orden. [34, 62]

### 3.4.3 La línea de emisión del hidrógeno $H_\alpha$

El efecto Stark lineal se evidencia de manera especial en la llamada línea  $H_\alpha$  del hidrógeno la cual se encuentra ubicada en los 656 nm.

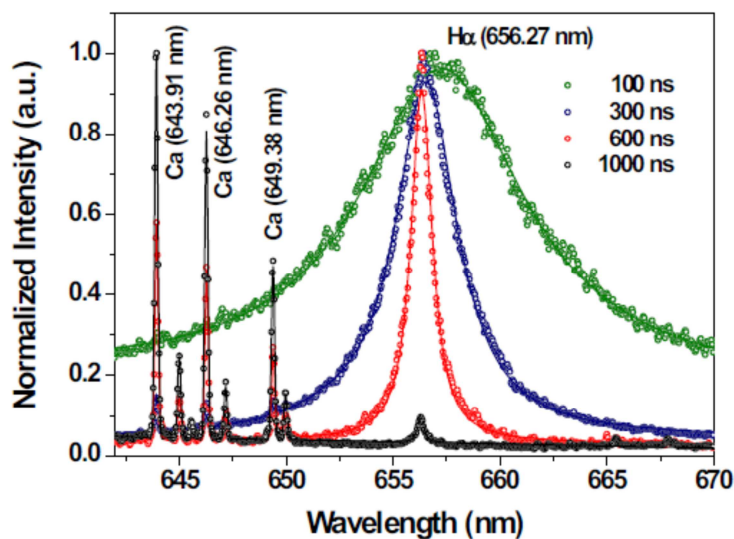
La determinación de la densidad electrónica mediante el ensanchamiento Stark de la línea  $H_\alpha$  obedece a la ecuación 3-21.44]

$$FWHM_{H_\alpha} = 0.549nm \left( \frac{N_e}{10^{23}m^{-3}} \right)^{0.67965} \quad [3-21]$$

La Figura 3-4 muestra líneas de emisión  $H_\alpha$  para una papa común. Las mediciones fueron tomadas con diferentes retrasos (100, 300, 600 y 1000 ns). Un estrechamiento de la línea junto, con un cambio hacia longitudes de onda más pequeñas del centroide de la línea y una pérdida de intensidad pueden ser observados al aumentar el retraso.[62]



Figura 3-4.- Ensanchamiento Stark de la línea H $\alpha$  obtenida del análisis de una papa común.



La influencia del efecto Stark en las líneas de emisión en las condiciones más densas del plasma se muestra en ancho relativo de esta línea espectral. Los espectros se tomaron diferentes tiempos de retraso en el detector. Tomado de [62].

### 3.5 *Análisis cuantitativo CF-LIBS*

La hipótesis de LTE así como las consideraciones estadísticas relevantes introducidas anteriormente al explicar los esquemas de Boltzmann y Saha-Boltzmann para estimar las temperaturas del plasma, han sido utilizadas para desarrollar un método de cuantificación en LIBS que no usa una curva de calibración externa. El procedimiento del llamado Calibration-free LIBS, o CF-LIBS, ha sido descrito en detalle por Cucci et al. [1-3]; por lo tanto, solo se explicarán las características básicas del método, usando en gran medida los conceptos y notación de la referencia. [30] Asumiendo que el plasma es ópticamente tenue y se encuentra en LTE en el período de adquisición de la señal, la intensidad integral de la señal se puede expresar como:

$$I_{ij} = FC_s A_{ij} \frac{g_i}{U(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad [3-22]$$

Donde:

- $C_s$ : Concentración relativa de la especie  
 $F$ : Constante que toma en cuenta la eficiencia óptica del sistema de recolección.

Definiendo las siguientes cantidades:

$$y_i = \ln\left(\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}}\right) \quad [3-23]$$

$$x_i = E_i \quad [3-24]$$

$$m = \frac{1}{k_B T} \quad [3-25]$$

$$q_s = \ln\left(\frac{F C_s}{U_s(T)}\right) \quad [3-26]$$

Con lo cual, la Ecuación 3-22 puede ser expresada como:

$$y_i = m x_i + q_s \quad [3-27]$$

De acuerdo con la Ecuación 3-27, cada línea espectral puede ser representada como un punto en un diagrama de Boltzmann donde la abscisa es la energía del nivel superior de cada línea y la ordenada es la expresión representada por la Ecuación 3-23. Consecuentemente, la pendiente de la recta correspondiente a 3-27 será inversamente proporcional a la temperatura del plasma y la intersección de la misma con el eje y estará relacionada con la concentración de la muestra. Dado que la suma de todas las concentraciones relativas debe ser igual a 1, el factor experimental F puede ser determinado de la siguiente manera:

$$\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s U_s(T) e^{q_s} = 1 \quad [3-28]$$

El método CF-LIBS compensa el efecto matriz aplicando las ecuaciones básicas deducidas de las asunciones de que el plasma se encuentra en LTE y de que es ópticamente tenue, evitando la necesidad de comparación con curvas de calibración o muestras de referencia. Sin embargo, los plasma creados por ablación, son ópticamente densos para algunas longitudes de onda especiales, esto favorece el fenómeno de auto absorción a esa longitud de onda y consecuentemente, producirá una no linealidad en los diagramas de Boltzmann correspondientes. Esta no linealidad provocará una dispersión en los puntos del diagrama de Boltzmann por lo que el método CF-LIBS no podría ser usado o debería ser corregido.

Usando la metodología delineada en la explicación anterior, el proceso para hallar la concentración de un elemento particular en una muestra dada, usando CF-LIBS se puede realizar siguiendo las tareas indicadas en el siguiente diagrama de flujo.

Figura 3-5.- Diagrama de flujo del método CF-LIBS.

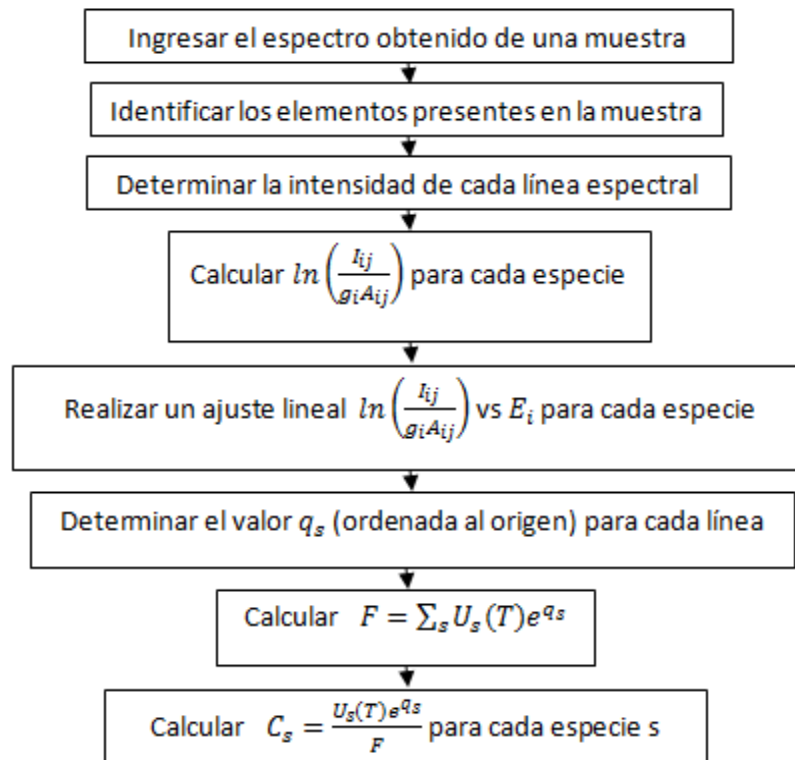
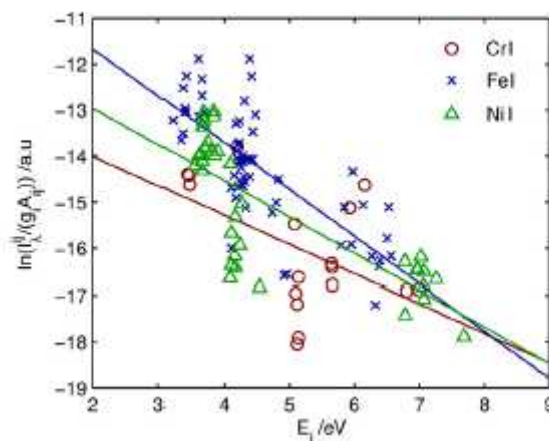


Figura 3-6.- Diagrama de Boltzmann para LIBS de una aleación hierro-cromo-níquel.



Tomado de [58]

En lo que sigue se explicará cómo se ha logrado implementar de manera práctica este método en este trabajo con ejemplos pertinentes.

## ***4 Método experimental***

En este capítulo se describirá el equipo LIBS utilizado en este trabajo, las muestras analizadas, el procedimiento mediante el cual se determinaron las condiciones físicas para desarrollar el método CF-LIBS y el proceso mediante el cual se trató la señal para mejorar los resultados obtenidos. Para cuantificar el error, se utiliza la desviación estándar relativa que se calcula de la siguiente manera:

$$RSD = \frac{DS}{\bar{x}} * 100 \quad [4-1]$$

Donde:

*RSD* Desviación Estándar Relativa

*DS* Desviación Estándar

$\bar{x}$  Promedio

### ***4.1 Instrumentación***

El principal instrumento usado para llevar a cabo este trabajo fue un espectrómetro LIBS2000+ de Ocean Optics Inc., con un rango entre 200nm hasta 1100nm y una resolución de 0.1nm en la sección ultravioleta y 0.3nm en la región infrarroja del espectro electromagnético. El sistema está constituido de la siguiente manera:

- Un láser Nd: YAG que puede generar pulsos de hasta 250mJ cada 10ns, con una longitud de onda de 1064nm.
- Una cámara de muestras con un sistema de posicionamiento espacial XYZ que además cuenta con una cámara de video para observar el lugar de incidencia del láser sobre la muestra.
- Una lente de +50mm, la cual hace posible enfocar el pulso láser sobre la muestra. Esta lente es también parte del sistema de imagen.
- Un sistema de posicionamiento espacial XYZ conformado con una plataforma. Permite mover a la muestra en las tres direcciones espaciales para, de esta manera, controlar el punto donde hará impacto el pulso láser así como también el enfoque del mismo.

- Una entrada para gas analítico que permite modificar la atmósfera en la cámara de muestras. Además se tiene un puerto para salida de gases.

En todos los casos, se mantuvo un Q-Switch de  $-1.5\mu\text{s}$ . El Q-switching es una técnica mediante la cual se puede producir un laser de pulso. Esta técnica permite producir pulsos de gran potencia. En principio se puede conseguir Q-Switching incorporando cualquier tipo de atenuador en el interior de la cavidad láser. Cuando el atenuador está en marcha, la luz que sale del medio amplificador no volverá a pasar por él, y no existirá amplificación láser. Esta atenuación en el interior de la cavidad corresponde a una reducción del factor de calidad de la cavidad Q. Un factor Q alto corresponde a una cavidad láser con bajas pérdidas por vuelta, mientras que si Q es bajo la cavidad tendrá muchas pérdidas. Un atenuador usado para este propósito se denomina Q-switch.[68]

Para el tratamiento de las señales obtenidas así como la identificación de los elementos presentes en las muestras se utilizó el software OOILIBS que ha sido provisto por el fabricante del espectrómetro.

## 4.2 *Materiales*

Se utilizaron tres aleaciones diferentes de composición conocida las cuales son

- Acero DF2 (C=0.9%, Mn=1.20%, Cr=0.5%, W=0.5%, V=0.1%, Fe=96.8%),
- Duraluminio (Cu=4.5%, Si=0.9%, Mg=1%, Mn=0.8%, Al=77.5%) y
- Bronce Fosfórico (Cu=80%, Sn=15%, Pb=5%).

La razón para escoger estas tres aleaciones se fundamenta en la diferencia de complejidad en la composición de cada una de ellas y, además, en las concentraciones de los elementos constituyentes en cada aleación con objetivo de establecer un límite de detección en el método.

Además, se utilizó gas para modificar la atmósfera de la cámara de muestras. El objetivo de la utilización de este gas fue observar la diferencia en la composición detectada tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de argón.

### ***4.3 Obtención de datos de coeficientes de transición $A_{ij}$ y de degeneración del nivel.***

Como se mencionó anteriormente, para la elaboración de los diagramas de Boltzmann es necesario contar con los datos de coeficiente del coeficiente de transición  $A_{ij}$  y del valor de la degeneración del nivel superior de cada línea espectral a ser considerada para el análisis. Estos datos se obtuvieron de dos fuentes:

- La base de datos espectral del National Institute of Standards and Technology (NIST) [11]
- La base de datos de líneas atómicas Kurucz. [69]

### ***4.4 Procedimiento de Medición***

Para el análisis de cada muestra se realizaron 50 disparos con una intensidad de pulso de 175 mJ por pulso para limpiar las superficies de las mismas y eliminar cualquier contaminante que pudiese haber sido originado al cortar las muestras o al manipularlas.

Posteriormente, se realizó el promedio de 150 disparos con un valor de Q-switch de  $-1.5 \mu\text{s}$  y pulsos con valores de energía de 150 mJ y 250mJ en el mismo punto en el que se realizaron los disparos de limpieza tanto para las muestras analizadas en atmósfera de aire como para las muestras analizadas en argón. Por último, se eliminó el background en cada uno de los espectros obtenidos usando las herramientas de OOILIBS y se los analizó con el programa OOILIBS para determinar los elementos presentes en las muestras.

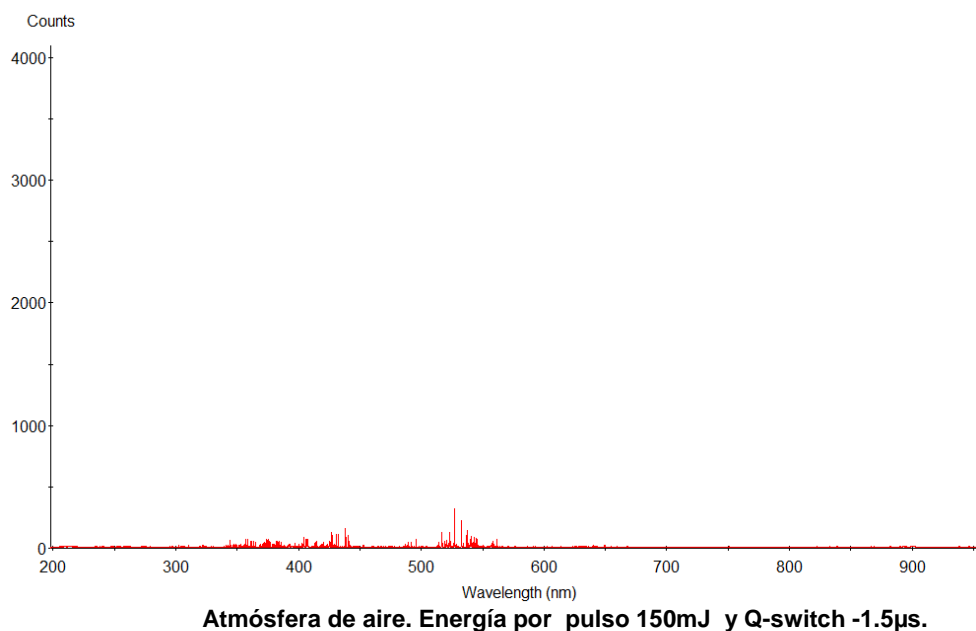
### ***4.5 Aplicación de CF-LIBS a las muestras metálicas***

A continuación se presentan los resultados obtenidos al aplicar el método CF-LIBS a las tres muestras metálicas mencionadas con anterioridad, así como los problemas encontrados en el proceso de determinación de la composición elemental de las muestras y los mecanismos utilizados para el refinamiento de los resultados. Además, se presentan gráficas y tablas que ilustran los problemas encontrados.

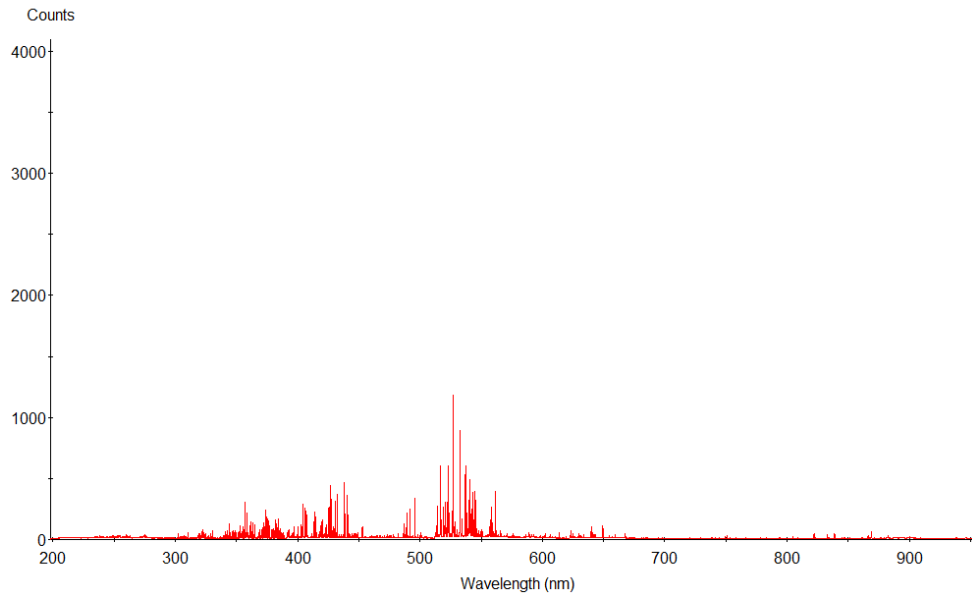
#### 4.5.1 Primeros análisis de las muestras metálicas

Las muestras se analizaron con las energías por pulso indicadas, tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de argón. Como se estableció en el Capítulo I, la presencia de argón aumenta la intensidad de algunas importantes líneas de emisión considerablemente. En la figura 4-1 se puede observar como varía la intensidad de la señal de la muestra de acero DF2 detectada tanto al variar la intensidad del pulso como al cambiar la atmósfera circundante por argón.

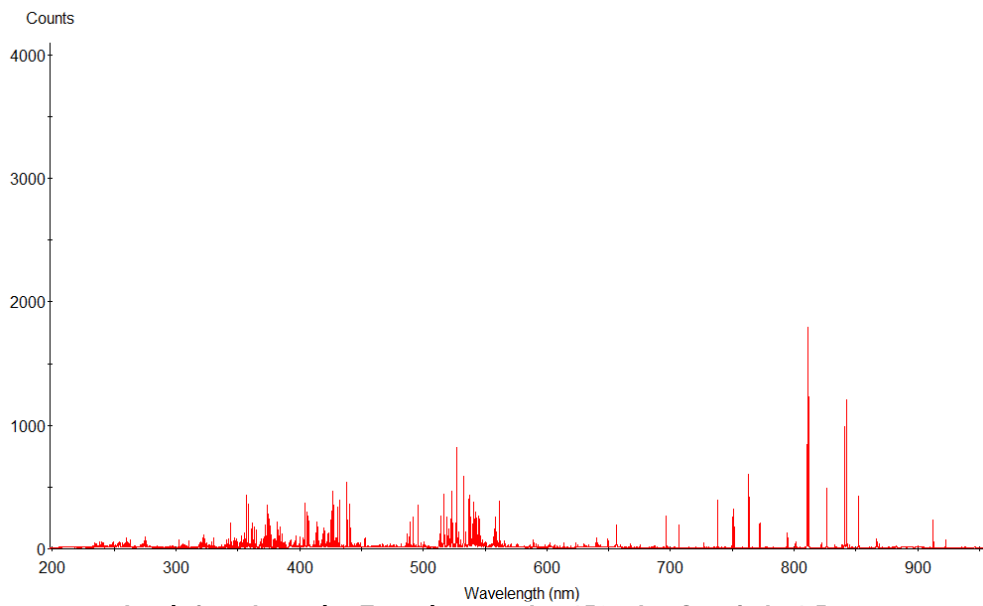
**Figura 4-1.- Espectros obtenidos a partir de la muestra de acero DF2 en bajo diferentes condiciones.**



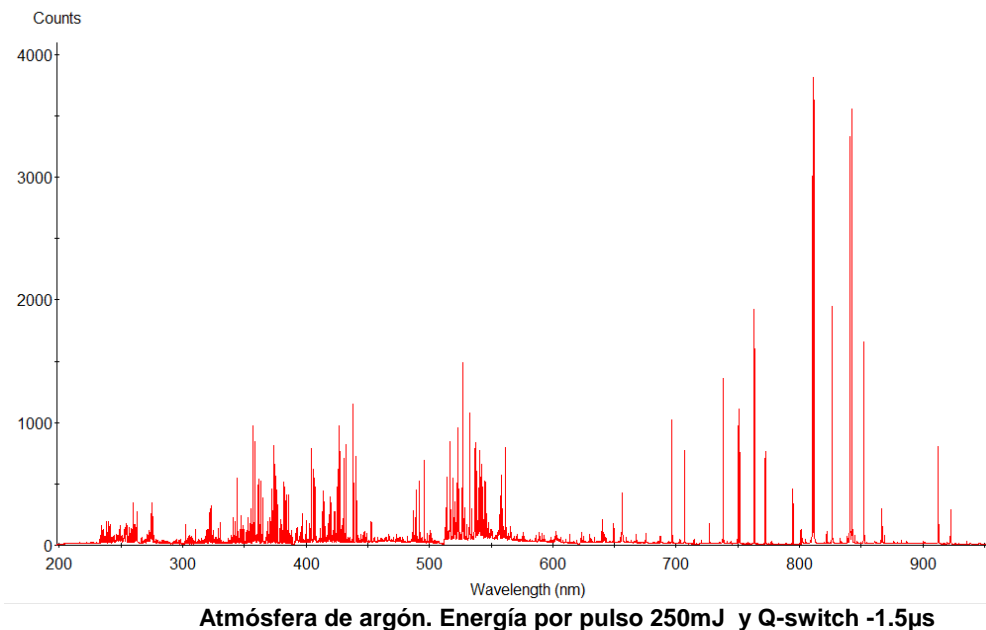




**Atmósfera de aire. Energía por pulso 250mJ y Q-switch -1.5 $\mu$ s**



**Atmósfera de argón. Energía por pulso 150mJ y Q-switch -1.5 $\mu$ s.**



Se observó que en atmósfera de aire tanto para pulsos de 150mJ como de 250mJ los espectros obtenidos mostraban muy pocas líneas de emisión de los elementos de interés. Como caso extremo, el carbono en la muestra de acero DF2, mostraba una sola línea de emisión. Como se expuso en el Capítulo II, para realizar un diagrama de Boltzmann para determinado elemento se requieren de mínimo dos líneas espectrales. Teniendo esto en consideración, se concluye que los únicos espectros aptos para la realización de un diagrama de Boltzmann son los obtenidos en atmósfera de argón.

**Tabla 4-1.- Líneas de emisión detectadas por elemento en las diferentes configuraciones de potencia de pulso y atmósfera para la muestra de acero DF2.**

	Aire, 150mJ	Aire, 250mJ	Argón, 150mJ	Argón250mJ
Hierro	5	6	7	8
Cromo	8	10	15	18
Manganeso	4	4	6	7
Wolframio	5	5	6	7
Vanadio	3	3	4	6
Carbono	0	0	0	0

Bajo las condiciones de análisis determinadas, y con las líneas espectrales obtenidas, se procedió a realizar los diagramas de Boltzmann (abreviados BP en adelante) de los espectros escogidos de cada una de las muestras. En la

figura 4-2 se pueden apreciar los diagramas de Boltzmann obtenidos de la muestra de acero DF2, una gran dispersión de los puntos que conforman el diagrama de Boltzmann puede observarse en cada caso. Esto es evidencia de que difícilmente se pueden relacionar con líneas rectas.

Figura 4-2.- Diagramas de Boltzmann obtenidos de la muestra de Acero DF2

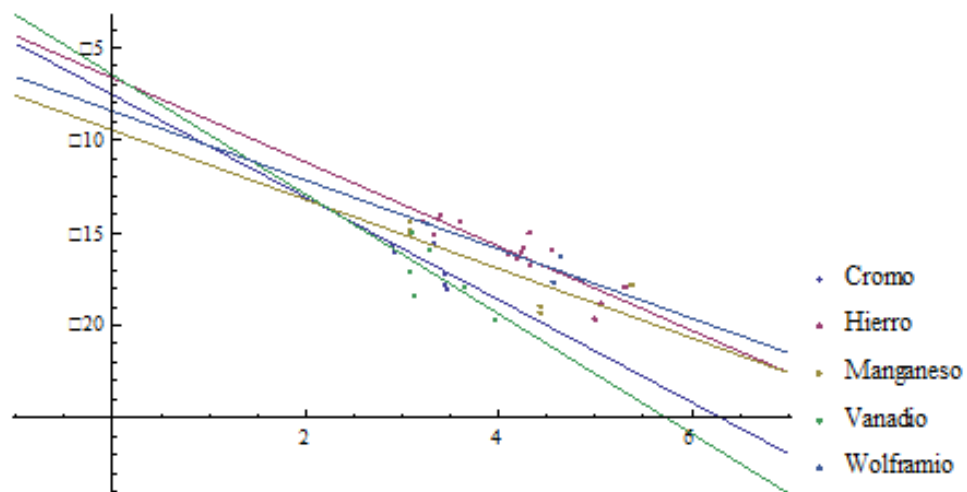


Diagrama de Boltzmann para acero DF2 en aire y con energía de pulso 150mJ.

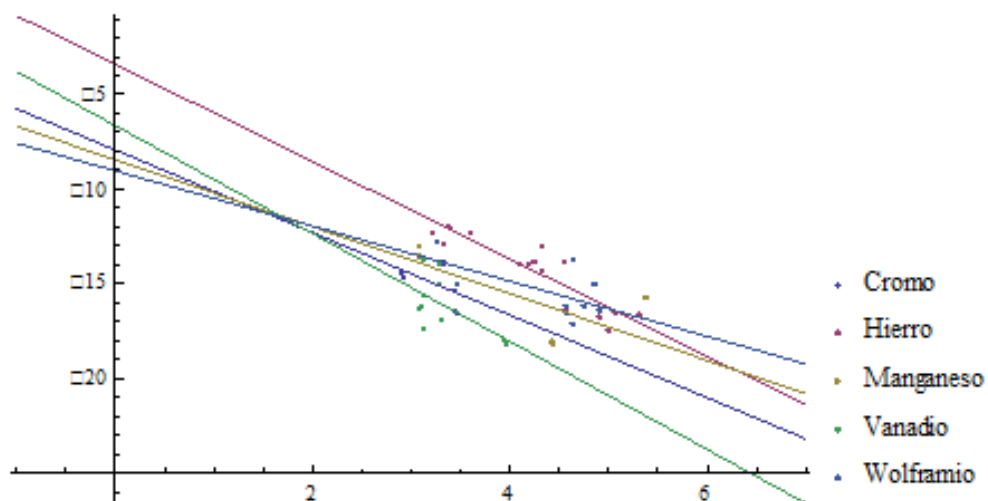


Diagrama de Boltzmann para acero DF2 en aire y con energía de pulso 250mJ.

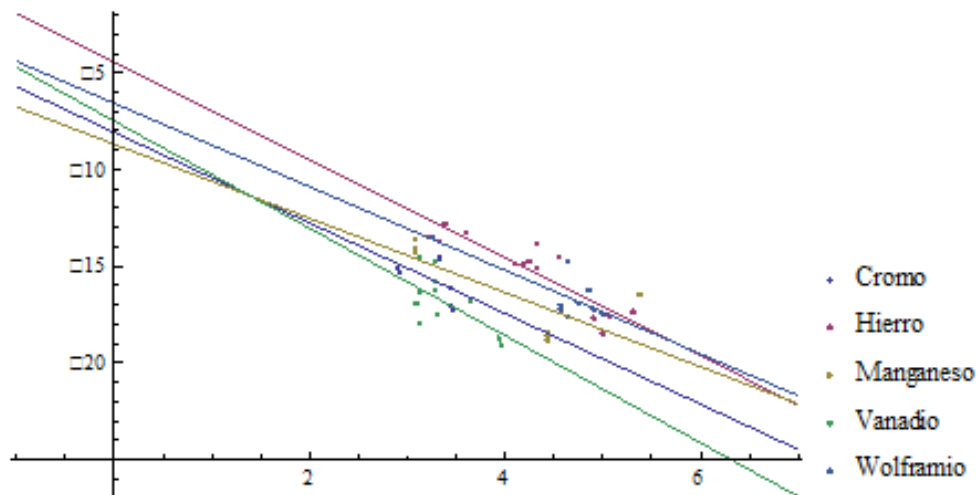


Diagrama de Boltzmann para acero DF2 en argón y con energía por pulso 150mJ.

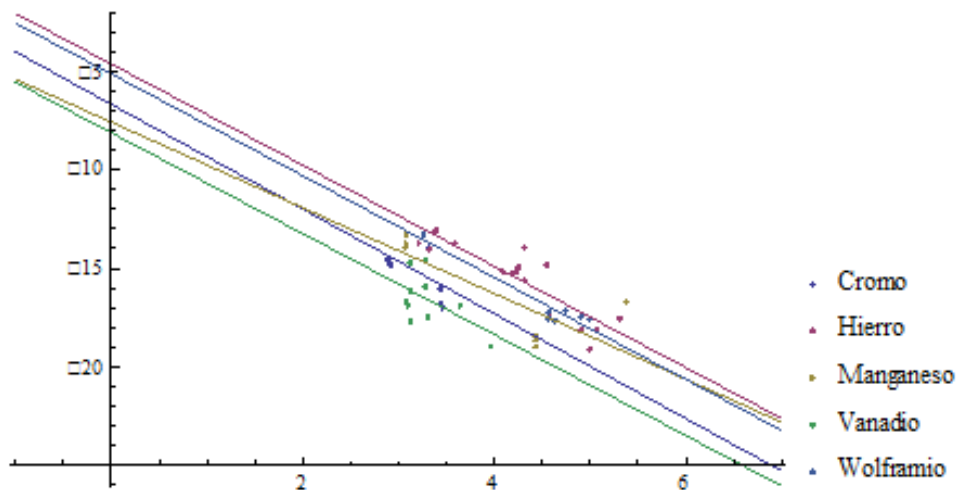


Diagrama de Boltzmann para acero DF2 en argón y con energía por pulso 250mJ.

Lo observado conduce a la identificación de tres problemas importantes:

1. La dispersión de los puntos en el diagrama de Boltzmann (BP) es muy grande bajo estas condiciones.
2. Únicamente se explora un intervalo muy pequeño de energías (de ~3 hasta ~6 eV, en todos los casos).
3. A pesar de que se supone que el plasma analizado se encuentra en LTE y, por lo tanto, todas las rectas deberían ser paralelas; las rectas intersecan entre sí.

Como se vio en el Capítulo III, las concentraciones elementales en las muestras se determinan a partir de las ordenadas al origen de las rectas de

ajuste de los puntos correspondientes a cada elemento en el BP, por lo tanto lo indica en el punto 3.) Acerca del paralelismo de dichas líneas repercute en gran medida en la estimación de la composición elemental.

La composición calculada bajo estas circunstancias con el método CF-LIBS para la muestra de acero DF2 junto al error cometido se puede apreciar en la Tabla 4-2.

**Tabla 4-2.- Composición elemental para el Acero DF2 en dos atmósferas y para dos energías por pulso.**

	Atmósfera de Aire					Atmósfera de Argón			
	Composición Nominal	150 mJ		250mJ		150 mJ		250mJ	
		Composición Detectada	Desviación Estándar Relativa (%)	Composición Detectada	Desviación Estándar Relativa (%)	Composición Detectada	Desviación Estándar Relativa (%)	Composición Detectada	Desviación Estándar Relativa (%)
Cromo	0.968	0.70	22,7	0.71	21,7	0.75	17,9	0.84	10,0
Hierro	0.005	0.08	124,8	0.09	126,5	0.05	115,7	0.04	110,0
Manganeso	0.012	0.10	111,1	0.05	86,7	0.06	94,3	0.04	76,1
Vanadio	0.005	0.07	122,6	0.2	134,5	0.1	128,0	0.05	115,7
Wolframio	0.001	0.04	134,5	0.08	137,9	0.04	134,5	0.02	128,0
Carbono	0.009	0	-	0	-	0	-	0	-

Como se puede observar en la tabla anterior, el error cometido por el método bajo las condiciones descritas, en esta muestra supera al 100% en la mayoría de los casos.

Dado que la elaboración de un BP es un problema principalmente estadístico, la alternativa más viable para disminuir la influencia de la dispersión en los BP es aumentar el número de líneas con las cuales se realizan los ajustes lineales, es decir, ampliar el rango de energías que se está analizando.

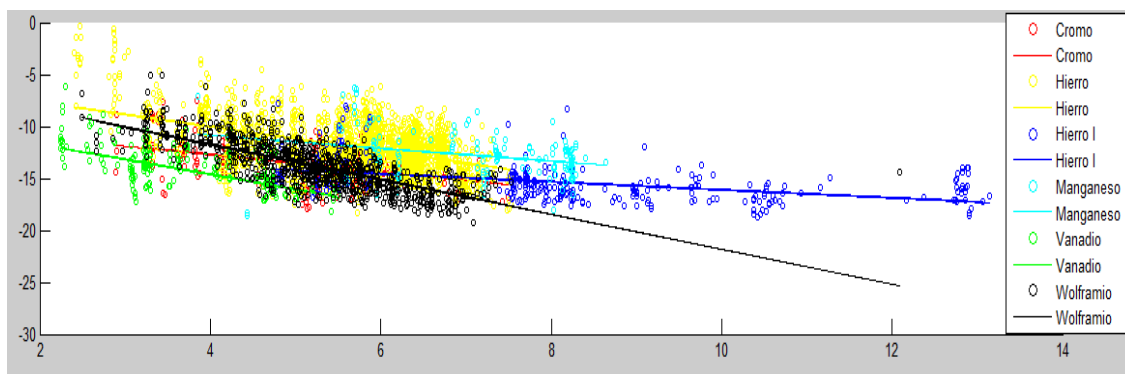
#### ***4.5.2 Mejoramiento metodológico: uso de más líneas espectrales.***

La razón básica que se determinó por la que no se detectan suficientes líneas espectrales para los elementos de interés es que la base de datos presente en el programa OOI LIBS es muy reducida.

Para ampliar las bases de datos existentes en el programa OOI LIBS se obtuvo información de las bases de datos de espectros atómicos del National Institute of Standards and Technology [11] y de Kurucz Atomic Line Database [69], entre otros [12-13, 70]. Con las líneas obtenidas de las bases se identificaron en los espectros correspondientes y se las incluyó en la base del programa de

análisis. A continuación se realizaron nuevos diagramas de Boltzmann para cada uno de los espectros. A pesar de la inclusión de las nuevas líneas, en todos los casos la dispersión de puntos en los BP era lo suficientemente grande como para afectar el paralelismo de las líneas en dichos BP. Este problema puede ser apreciado en la figura 4-3.

**Figura 4-3.-. Diagrama de Boltzmann del espectro de Acero DF2**



**Diagrama de Boltzmann obtenidos en condiciones de atmosfera de argón y energía de pulso 250 mJ luego de ampliar las bases de datos de software OOI LIBS.**

A pesar de la gran dispersión de puntos en los BP, la ampliación de las bases de datos ayuda a que, en muestras tales como duraluminio, se detecte elementos como el cobre que antes no había podido ser detectado.

Adicionalmente, se puede apreciar que el paralelismo de las líneas en el BP aumenta cuando las muestras son analizadas en una atmósfera de argón. Este efecto se lo puede atribuir a que la presencia del argón disminuye el efecto de autoabsorción dentro del plasma y esto, a su vez, reduce la dispersión de los puntos en los BP. Por lo tanto, el siguiente paso a seguir es, obviamente, disminuir el efecto de autoabsorción dentro del plasma analizado.

#### ***4.5.3 Corrección del fenómeno de autoabsorción dentro del plasma.***

En resumen, se puede afirmar que debido al efecto de autoabsorción (y otros efectos no lineales menos importantes), las líneas espectrales no tienen la intensidad que deberían tener según la concentración nominal de elementos presentes. Esto genera un corrimiento de los puntos en sentido vertical en el diagrama de Boltzmann y provoca errores en la estimación de la temperatura del plasma lo que, a su vez, genera error en la estimación de la ordenada al origen del diagrama de Boltzmann. Finalmente, esto conduce a los grandes

errores en la estimación de las concentraciones de los elementos en la muestra.

Para corregir el efecto de autoabsorción, se puede usar un esquema propuesto en el trabajo de Bykov et al. [4] en espectroscopia Raman, donde se estudia un efecto similar al de la autoabsorción en un plasma LIBS. Es este trabajo se sugiere usar como referencias internas en los respectivos espectros, determinados picos espectrales en los cuales se sabe que el efecto de autoabsorción es bajo. Con la información generada para estos picos se corrigen las demás signatures espectrales detectadas.

En un plasma LIBS las líneas espectrales que sufren menos del efecto de autoabsorción son aquellas en las cuales el nivel de energía superior es alto. Mientras más alto el nivel superior, el efecto de autoabsorción es menor[56].

Para modelar la forma en que se corrigen las líneas espectrales se considera lo siguiente:

$$I_{ij} = \phi F C_s A_{ij} \frac{g_i}{U(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad [4-2]$$

Donde  $\phi$  se define como el coeficiente de autoabsorción de la línea espectral con valores de 0 cuando la línea es totalmente reabsorbida y 1 cuando la línea espectral no es reabsorbida. Una estimación del coeficiente de absorción se puede lograr mediante la tasa entre dos líneas espectrales

$$\frac{\phi}{\phi^R} = \frac{I_{ij} A_{mn}^R g_m^R}{I_{mn}^R A_{ij} g_i} e^{-\frac{E_m^R - E_i}{k_B T}} \quad [4-3]$$

En esta expresión, los términos con el superíndice R son los datos espectroscópicos de la línea con el nivel energético superior más alto a la cual llamaremos línea de referencia. Dado que consideramos que esta línea casi no se absorbe, su coeficiente de absorción es cercano a 1 con lo que podemos aproximar como sigue:

$$\phi = \frac{I_{ij} A_{mn}^R g_m^R}{I_{mn}^R A_{ij} g_i} e^{-\frac{E_m^R - E_i}{k_B T}} \quad [4-4]$$

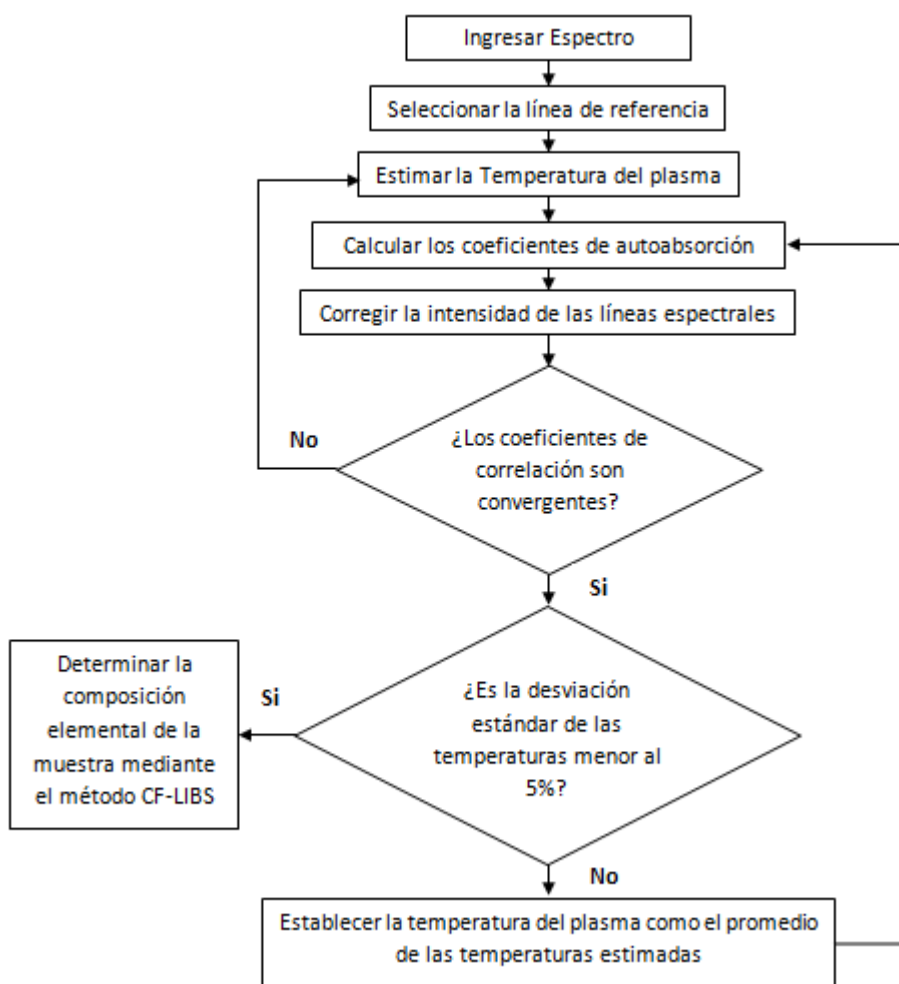
Consecuentemente, la intensidad corregida de cada línea espectral se puede hallar de la siguiente manera.

$$\widehat{I}_{ij} = \frac{I_{ij}}{\phi} \quad [4-5]$$

De esta manera, se puede corregir el efecto de la autoabsorción en cada línea espectral. Cuando se aplican estas correcciones, la dispersión en los puntos en el diagrama de Boltzmann alrededor de la recta de ajuste disminuye y permite mayor precisión en los resultados obtenidos.

En la Figura 4-4 se presenta el diagrama de flujo del algoritmo corregido para tomar en cuenta efectos no lineales dentro del plasma.

Figura 4-4.- Diagrama de Flujo del método de corrección del fenómenos de autoabsorción.



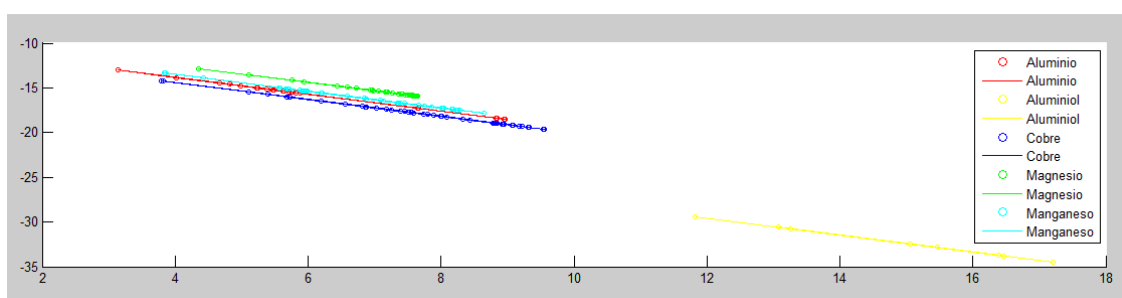
Se implementó un programa en Matlab donde se aplica el algoritmo de la figura 4-4 para procesar la información contenida en el espectro de las muestras en atmósfera de argón y pulsos de 250mJ. Los resultados observados se ilustran



en las figuras 4-5, 4-6, 4-7. En general, este algoritmo puede ser utilizado para cualquier plasma LIBS sin restricción. En equipos que cuentan con espectrómetro de mayor resolución, puede ayudar a mejorar la precisión con la que se mide la concentración de los elementos presentes en una muestra.

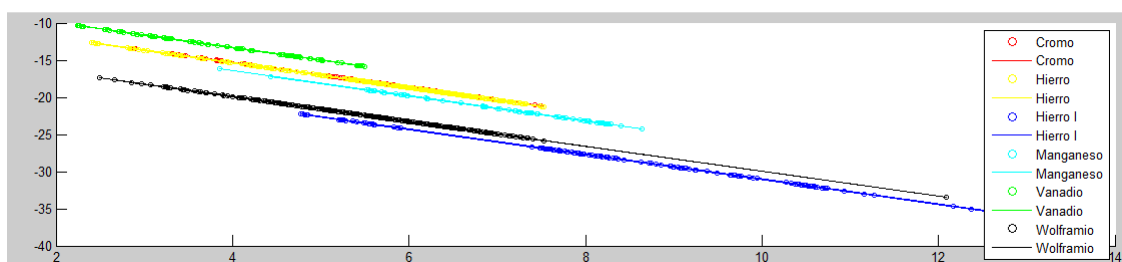
Con este algoritmo, se han procesado los datos de los espectros indicados anteriormente, corrigiendo los problemas no lineales.

**Figura 4-5.- Diagrama de Boltzmann para duraluminio incluyendo una corrección para efectos no lineales.**



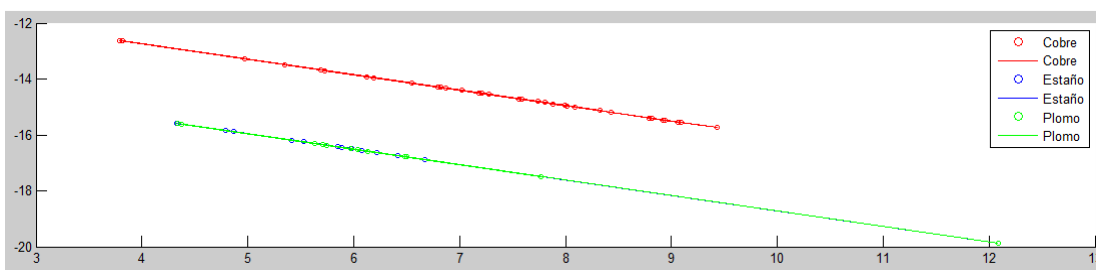
**Diagrama de Boltzmann obtenido del análisis de la muestra den atmósfera en atmosfera de argón y energía de pulso 250mJ luego de corregir fenómenos no lineales.**

**Figura 4-6.- Diagrama Diagrama de Boltzmann para acero DF2 incluyendo una corrección para efectos no lineales**



**Diagrama de Boltzmann obtenido del análisis de la muestra den atmósfera en atmosfera de argón y energía de pulso 250mJ luego de corregir fenómenos no lineales.**

**Figura 4-7.- Diagrama de Boltzmann para Bronce Fosfórico.**



**Diagrama de Boltzmann obtenido del análisis de la muestra den atmósfera en atmosfera de argón y energía de pulso 250mJ luego de corregir fenómenos no lineales.**

Como se puede observar, luego de la modificación metodológica, la dispersión de los puntos dentro del diagrama de Boltzmann disminuye considerablemente.

Al realizar el ajuste lineal de los puntos obtenidos, se puede apreciar que las pendientes de las rectas difieren muy poco, como se muestra en las tablas 4-3, 4-4, 4-5.

**Tabla 4-3.- Datos de ajuste lineal de diagramas de Boltzmann para Duraluminio.**

Duraluminio		
Potencia 10		
	Pendiente	Ordenada al Origen
Aluminio	-1.253	-7.17
Aluminio I	-1.259	-15.33
Cobre	-1.235	-11.03
Magnesio	-1.277	-3.56
Manganeso	-1.295	-10.01

**Tabla 4-4.- Datos de ajuste lineal de diagramas de Boltzmann para acero DF2.**

Atmósfera de Argón		
Potencia 10		
	Pendiente	Ordenada al Origen
Cromo	-1,664	-11.663
Hierro	-1.573	-14.614
Hierro	-1.577	-18.117
Manganeso	-1.579	-16.571
Vanadio	-1.566	-11.112
Wolframio	-1.598	-15.121

**Tabla 4-5.- Datos de ajuste lineal de diagramas de Boltzmann para bronce fosfórico.**

Atmósfera de Argón		
Potencia 6		
	Pendiente	Ordenada al Origen
Cobre	-1.847	-11.663
Estaño	-1.843	-14.614
Plomo	-1.851	-18.811

Con los datos obtenidos a partir de los ajustes realizados, se calcularon las concentraciones elementales de las muestras y se puede ver que el error de estimación se reduce considerablemente. Sin embargo, a pesar de la mejora, no se logra estimar la concentración de elementos tales como el silicio y el carbono. Debe notarse que estos elementos no son fáciles de detectar mediante el método LIBS para la longitud de onda de láser utilizada.[55]

**Tabla 4-6.- Concentraciones elementales estimadas en la muestra de Duraluminio con el método introducido.**

	Composición Nominal	Atmósfera de Argón	
		Potencia 10	
		Composición Detectada	Desviación Estándar Relativa (%)
Aluminio	0.775	0.7589	1.48
Magnesio	0.01	0.0335	76.40
Manganeso	0.08	0.0893	7.77
Cobre	0.045	0.1183	63.48
Silicio	0.09	0	141.42

**Tabla 4-7.- Concentraciones elementales estimadas en la muestra de acero DF2 con el método introducido.**

	Composición Nominal	Atmósfera de Argón	
		Potencia 10	
		Composición Detectada	Desviación Estándar Relativa (%)
Cromo	0.005	0.021	87.03
Hierro	0.968	0.891	5.86
Manganeso	0.012	0.04	76.15
Vanadio	0.005	0.008	32.64
Wolframio	0.001	0.04	134.52
Carbono	0.009	0	141.42

**Tabla 4-8 .- Concentraciones elementales estimadas en la muestra de Bronce Fosfórico con el método introducido**

	Composición Nominal	Atmósfera de Argón	
		Potencia 6	
		Composición Detectada	Desviación Estándar Relativa (%)
Cobre	0.8	0.77	2.70
Estaño	0.15	0.17	8.84
Plomo	0.05	0.06	12.86

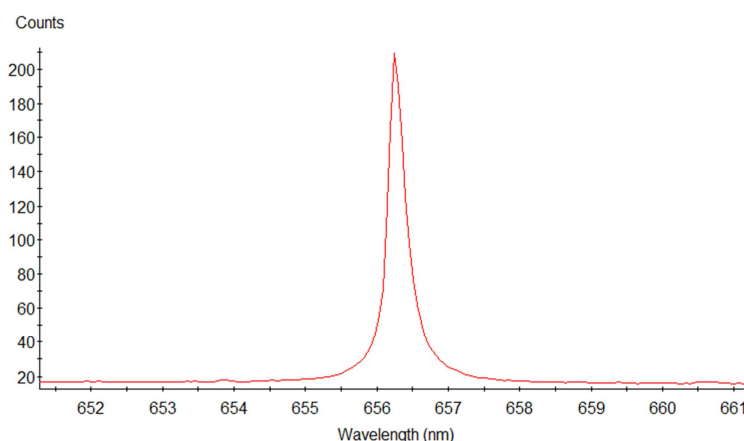
En resumen, se ha visto que lo mejores resultados se obtienen cuando la muestra es analizada en un ambiente de argón. Esto se debe a que el argón favorece a que el plasma sea ópticamente menos denso y a que se generen muchas líneas espectrales adicionales a aquellas que se producen en aire.

A pesar de las correcciones realizadas y las mejoras introducidas con el método, aun se puede observar un error considerable en la estimación. A continuación se analizaran posibles causas de error remanente, las cuales son: el hecho de que el plasma no se encuentre en LTE, y los errores introducidos por el instrumento de medición.

#### 4.6 *Análisis de las Líneas $H_{\alpha}$ de los espectros seleccionados*

Para investigar posibles mejoras metodológicas adicionales, se puede analizar las líneas  $H_{\alpha}$  del hidrógeno de los espectros. Como ya se explicó previamente, la línea de  $H_{\alpha}$  se encuentra centrada en una longitud de onda de 656,3 nanómetros y es visible en la parte roja del espectro electromagnético. Esta línea permite determinar la densidad electrónica dentro del plasma mediante el valor del ancho del pico a mitad de la altura (FWHM) (Ecuación 3-21) De esta manera, es posible determinar la confiabilidad de los datos obtenidos estableciendo si el plasma se encuentra o no en LTE. Como ya se mencionó en el Capítulo I, para que el plasma se encuentre en LTE debe cumplir con el criterio de McWhirter (Ecuación [3-1]). En las figuras 4-8 a 4-10 se muestra esta línea de hidrógeno para las muestras de interés en este trabajo.

**Figura 4-8.- Línea  $H_{\alpha}$  del espectro de duraluminio**



**Figura 4-9.- Línea  $H_{\alpha}$  del espectro de acero DF2**

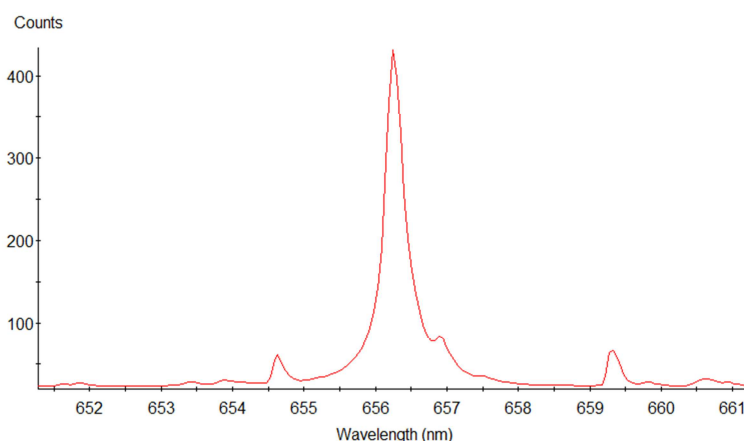
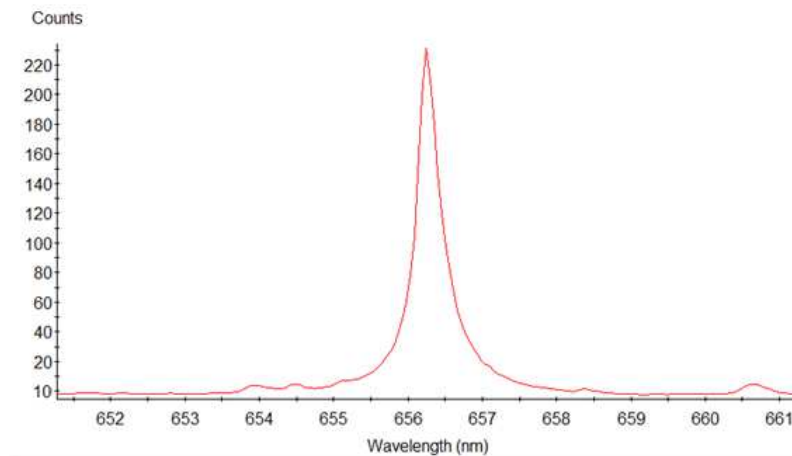
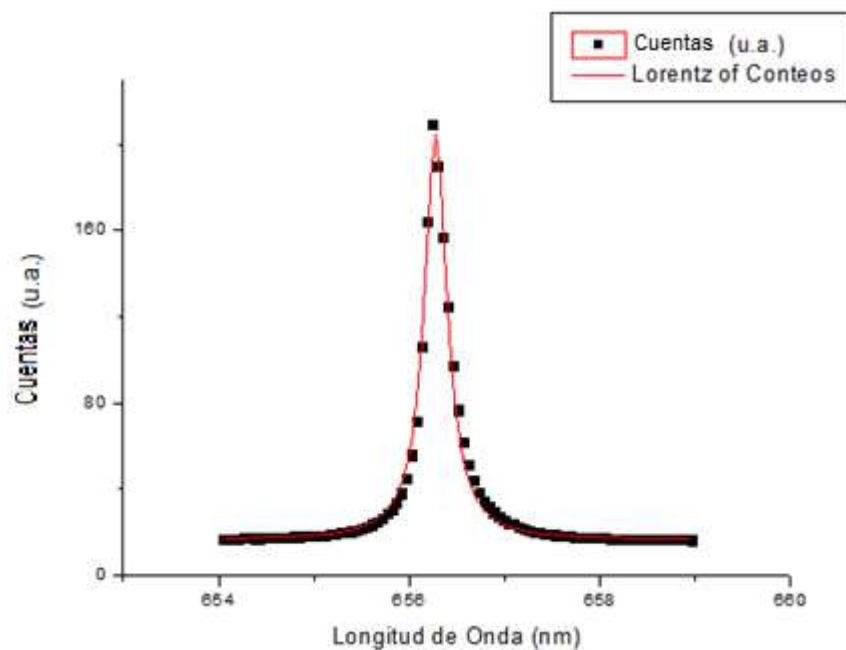


Figura 4-10.- Línea H $\alpha$  del espectro de Bronce Fosfórico.



Con los datos de estas líneas extraídos por medio del análisis indicado se puede realizar un re-ajuste perfil lorentziano anteriormente propuesto. Esto permite incluir además el ensanchamiento Stark provocado en el plasma. Las figuras 4-11 a 4-13 muestran los resultados del ajuste satisfactorio obtenido con este modelo para las muestras estudiadas. Los otros casos son similares.

Figura 4-11.- Ajuste de Lorentz de la línea H $\alpha$  en el espectro de Duraluminio



En el ajuste de Lorentz, tiene la forma:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad [4-6]$$

Donde:

$y_0$ : Base de la curva.

$x_c$ : Centroide de la curva.

$A$ : Constante de normalización.

$w$ : Parámetro de escala.

En particular, el parámetro llamado de escala está relacionado con el valor de FWHM del pico de la siguiente manera:

$$FWHM = 2w \quad [4-7]$$

Figura 4-12.- Ajuste de Lorentz de la línea H $\alpha$  en el espectro de Acero DF2

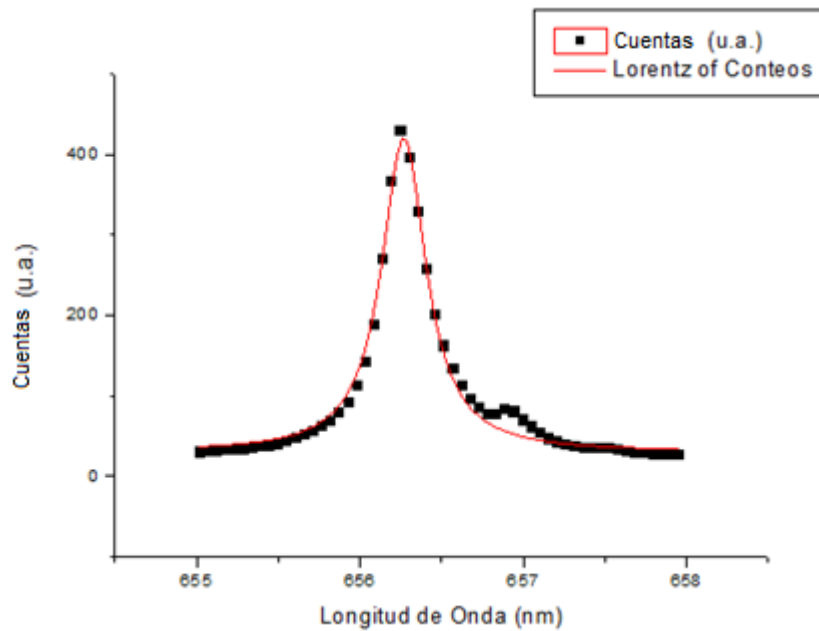
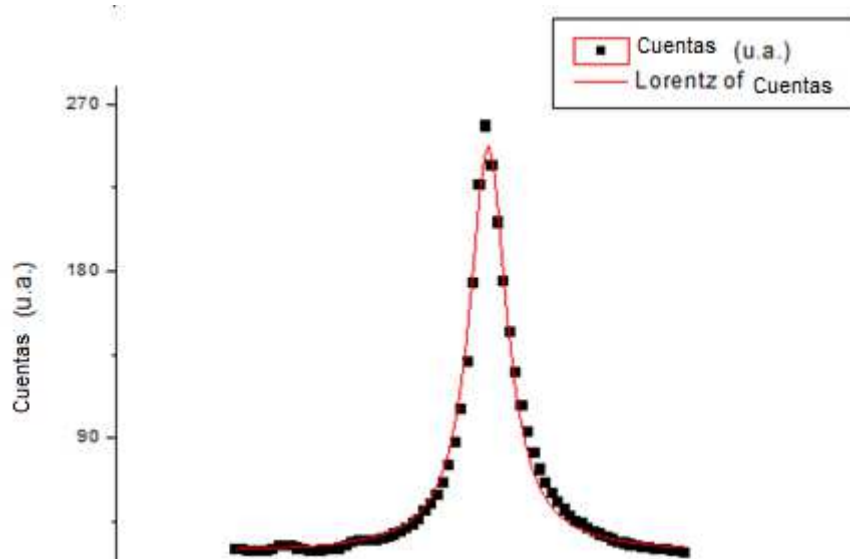


Figura 4-13.- Ajuste de Lorentz de la línea H $\alpha$  en el espectro de Bronce Fosfórico.



La tabla 4-9 presenta los valores de composición elemental y los errores obtenidos con el procedimiento corregido indicado para el caso del bronce fosfórico.

Tabla 4-9.- Ajuste de Lorentz de la línea H $\alpha$  en el espectro de Bronce Fosfórico

Parámetro	Duraluminio		Acero DF2		Bronce Fosfórico	
	Valor	Error Estándar	Valor	Error Estándar	Valor	Error Estándar
$y_0$	16.29023	0.45995	30.08194	2.0371	28.496	0.080706
$xc$	656.27782	0.00194	656.26836	0.00286	656.27594	0.00267
$w$	0.28953	0.00603	0.32998	0.00977	0.39806	0.00895
A	85.57046	1.38271	203.31715	5.07204	137.24272	2.5565

Adicionalmente, en la Tabla 4-10 se muestran los valores obtenidos para la densidad electrónica, la temperatura promedio y el valor del criterio de McWhirter luego del ajuste de datos al modelo introducido para las tres muestras analizadas:

Tabla 4-10.- Datos obtenidos de FWHM, densidad electrónica, temperatura promedio y valor del criterio de McWhirter para las tres muestras.

	$w$	$FWHM_{H\alpha}$	$N_e (cm^{-1})$	Temperatura promedio(K)	Criterio de McWhirter
Duraluminio	0.28953	0.57906	1.08159E+23	1.00E+04	6.41E+14
Acero DF2	0.32998	0.65996	1.31107E+23	1.17E+04	6.92E+14
Bronce Fosfórico	0.39806	0.79612	1.72776E+23	9.63E+03	6.28E+14

Como se puede apreciar, el criterio de McWhirter se cumple para los tres casos. En la Tabla 4-10 los valores de temperatura se calculan tomando el promedio de las pendientes de los diagramas de Boltzmann para cada muestra y luego aplicando la ecuación 3-25. De estos resultados, es evidente, además, que los datos correspondientes a las líneas alfa del hidrógeno para cada muestra se ajustan muy bien a una curva de Lorentz. En consecuencia, se puede decir que las fuentes de error en las estimaciones de las concentraciones este en el hecho de que el plasma no se encuentre en LTE.

#### ***4.7 Análisis del error Instrumental.***

El espectrómetro que se utiliza en el sistema LIBS, es un espectrómetro del tipo Czerny-Turner, cuyo funcionamiento ya se explicó en el Capítulo I de este trabajo. Por lo general, para llevar a cabo la técnica CF-LIBS se utilizan redes de difracción tipo echelle, que son mucho más efectivos debido a su alta resolución. De hecho la resolución (definida como la mínima separación que se puede apreciar entre dos líneas espectrales consecutivas) de un espectrómetro Czerny-Turner moderno varía entre los 210pm hasta los 90pm, mientras que un espectrómetro tipo echelle tiene resoluciones en el rango de 55pm hasta 19pm[71]. El análisis siguiente se basa en el espectrómetro del tipo Czerny-Turner del instrumento LIBS 2000+ de Ocean Optics Inc.

Para analizar el problema de la resolución, se analizará el espectro obtenido de la muestra de Duraluminio dado que es el espectro más complejo. De este espectro se tomarán las líneas de aluminio (309.28nm), cobre (309.40nm) y magnesio (309.30nm). Los picos antes mencionados se muestran en las figuras 4-14, 4-15, 4-16. Se puede observar que debido a la baja resolución del espectrómetro existen líneas que el software identifica como elementos diferentes lo cual origina error.



Figura 4-14.- Pico de Aluminio en el espectro de Duraluminio ubicado en 309.28nm

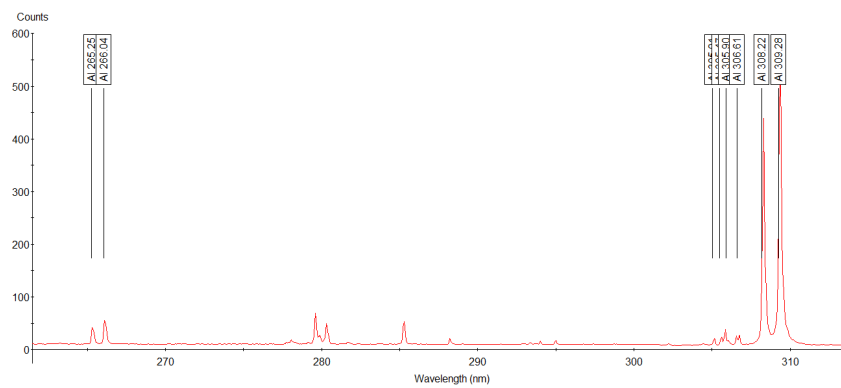


Figura 4-15.- Pico de Cobre en el espectro de Duraluminio ubicado en 309.40nm

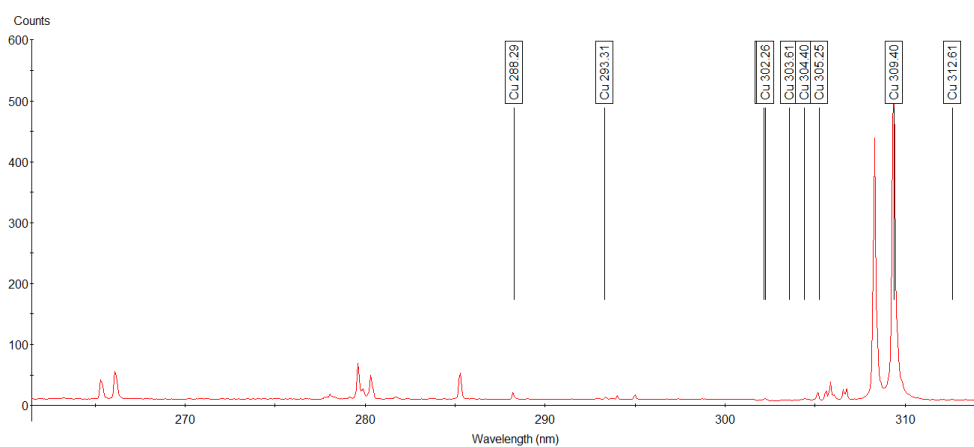
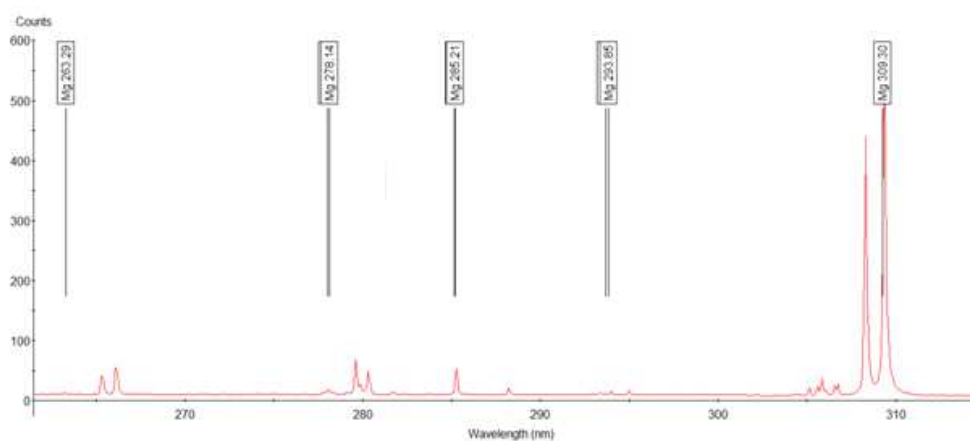


Figura 4-16.- Pico de Magnesio en el espectro de Duraluminio ubicado en 309.30nm.



Al igual que en las líneas anteriormente mostradas, existen muchos otros casos. Dada la gran cantidad de líneas necesarias para llevar a cabo el método CF-LIBS, es casi imposible discriminar cuales líneas son confundidas por el

software de análisis debido a que no existe un criterio para hacerlo. Teniendo en cuenta que los espectros que tienen un mayor número de líneas permiten obtener un menor error en la estimación, es razonable considerar al error instrumental como la principal fuente de error en las estimaciones de las concentraciones elementales.

En definitiva, la aplicación de la metodología indicada permite corregir errores no lineales eficientemente y consecuentemente mejorar la capacidad de cuantificación, en independencia del entorno químico que los diferentes elementos presentes en la muestra tienen. Con esto se logra, finalmente, la cuantificación de la composición elemental de las muestras de la vida real estudiadas.

## ***5 Conclusiones y Recomendaciones***

### ***5.1 Conclusiones***

En este trabajo se investigaron las condiciones físicas en LIBS necesarias para intentar realizar la medición de la concentración absoluta de los componentes elementales en muestras sólidas metálicas. El estudio ha permitido introducir un método de análisis cuantitativo sin calibración (Calibration-free LIBS) siguiendo algunos trabajos previos en la literatura, y establecer los requerimientos para la aplicación del mismo. Para el establecimiento de estas condiciones se han estudiado los espectros obtenidos al aplicar la técnica a partir de diferentes muestras, en variadas configuraciones de atmósfera circundante y potencia de pulso láser. A partir de esto se han estudiado sistemáticamente los cambios notables que se dan en las condiciones físicas de generación y evolución temporal del plasma LIBS. Una consideración especial se debe dar a las condiciones termodinámicas en las que el plasma se desenvuelve a lo largo del tiempo y que se reflejan en la garantía de usar una aproximación de equilibrio termodinámico local (LTE) a la modelización del mismo. Se ha determinado para esto las condiciones bajo las cuales se alcanza el criterio de McWhirter que garantizan la existencia de este tipo de equilibrio. Esto se demostró para todos los casos aquí estudiados. Con esto se pudo determinar de mejor manera la influencia de distintos fenómenos en el error obtenido. Más importantemente, el que estas condiciones se alcanzan puede concluirse también del hecho de que la modelización indicada permite obtener las concentraciones de los componentes de la muestras estudiadas correctamente, a partir de los diagramas de Saha-Boltzmann para cada elemento.

Una condición experimental fundamental que se determinó en este trabajo para lograr que el método funcione adecuadamente, es que se trabaje en una atmósfera de argón. Esto permite obtener más y mejores (más intensos) picos de los elementos constituyentes de la muestra, lo que a su vez redundo en mejores y más confiables ajustes lineales para lograr las rectas de Saha-

Boltzmann correspondientes. Adicionalmente, fue necesario incluir líneas espectrales para los elementos en estudio a partir de bases de datos existentes. Típicamente, los programas de análisis estándar solamente traen un número limitado de líneas espectrales específicas para cada elemento. Con esto, aunque las líneas elementales estén presentes en el espectro no son necesariamente reconocidas. La adición de líneas realizada en este trabajo supera este problema para los casos estudiados. Otros tipos de materiales requerirán la adición de otras líneas específicas.

Por otro lado, existen picos dentro de los espectros que el software confunde debido a la falta de una mejor resolución espectral. El gran número de líneas espectrales que se encuentra en algunos espectros hace a veces prácticamente imposible identificar todas las líneas. Consecuentemente, muchas tienen que ser descartadas sin conocer su origen.

Como resultado de las mejoras indicadas, se ha desarrollado un algoritmo y el programa correspondiente en matlab que permite hacer el análisis cuantitativo, sin necesidad de calibrantes, para las muestras metálicas estudiadas: acero, bronce fosfórico y duraluminio. Más importante aún, se ha definido un procedimiento de orden general para muestras metálicas de todo tipo, en la medida en que suficientes líneas espectrales correspondientes a todos los elementos relevantes estén presentes en el espectro en una calidad adecuada, y sean identificadas.

El estudio de las condiciones necesarias para poder realizar esta cuantificación ha permitido además, evaluar el efecto de los diferentes fenómenos físicos que influyen la apariencia de los espectros LIBS obtenidos bajo condiciones dadas, por ejemplo, la influencia de fenómenos no lineales como la autoabsorción y la auto inversión ha sido determinada y utilizada para corregir el modelo final de cuantificación. Un estudio posterior para establecer si las condiciones llamadas de equilibrio térmico local son o no efectivamente prevalentes, queda pendiente.

## **5.2 *Recomendaciones para el Trabajo Futuro***

Como complemento de este trabajo se podría analizar el comportamiento del error obtenido en la evaluación de la composición elemental con el modelo

propuesto bajo condiciones de presión ambiental variable. Además, se podría analizar la performance del método CF-LIBS para muestras líquidas y gaseosas, y quizás material particulado.

Otra posibilidad interesante sería la investigación del rendimiento del método utilizado en este trabajo con diferentes longitudes de onda del láser empleado. Como se indicó, existen fenómenos como el efecto Stark o el propio efecto de autoabsorción que varían de acuerdo a la longitud de onda utilizada y la cantidad de material ablacionado.

## 6 Bibliografía

1. **Simeonsson J. 1993** *Time-resolved emission studies of ArF-laser produced micro-plasmas*. APPLIED OPTICS, Vol. 32.
2. **Aragón C. 2008** *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods*. Spectrochimica Acta. Part B: p. 893–916.
3. **Ciucci, A. 1999** *New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy*. Applied Spectroscopy, p. 953 - 960.
4. **Bykovet H. 1998** *Absortion Correction in Raman Spectroscopy*. Optics Journal, Part B.: p. 125-131.
5. **Cremers D. 1987** *Laser Spectroscopy and its Applications*. Marcel Dekker: New York.
6. **Radziemski A. 1987** *Laser Spectroscopy and its Applications*. Marcel Dekker: New York.
7. **Root, R. 1989** *Laser-Induced Plasmas and Applications*. Marcel Dekker: New York.
8. **Weyl, G. 1989** *Laser-Induced Plasmas and Applications*. Marcel Dekker: New York.
9. **Hughes, T. 1975** *Plasmas and Laser Light*. John Wiley: New York.
10. **Miziolek, A. 2006** *Laser Induced Breakdown Spectroscopy in Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press: Cambridge.
11. **Kramida, A. 2012** *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.0)*, [Online]. [cited 2013].
12. **Sventitskii, A. 1968** *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*. IFI/Plenum: New York.
13. **Corliss, J. 1980** *Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions Part II*. Washinton D.C.
14. **Tognoni, E. 2006** *From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis*, in *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. 2006, Cambridge University Press: Cambridge.
15. **Bunsen, G. 1860** *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen*. Wien: Verl. Fabrik u. handlung.
16. **Torok T. 1978** *Emission Spectrochemical Analysis*, Bristol: Adam Hilger.
17. **Griem, H. 1984** *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press: New York.
18. **Lorenzen, C. 1992** *Anal. At. Spectrom.*, 1992: p. 1029–1035.
19. **Radziemski, L. 1983** *Anal. Chem.*, p. 1246–1252.
20. **Radziemski, L. 1985** *Spectrochim. Acta*, p. 517–525.
21. **Jijón D. 2011** *Study of the dynamical behavior of the LIBS plasma under conditions of low atmospheric pressure*. Proc. of SPIE, Vol. 8011 80112R-1.
22. **Simeonsson, J. 1994** *J. Appl. Phys*, p. 9.
23. **Cristoforetti G. 2010** *Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion*. Spectrochimica Acta Part B: p. 86-95.
24. **Quintero M. 1997** *Determination of the Excitation Temperature in a Nonthermodynamic-Equilibrium High-Pressure Helium Microwave Plasma Torch*. Applied Spectroscopy, Part A: p. 765-911
25. **Mazhukin, I. 1994** *Microchem. J.*, p. 413–433.

26. **Harilal S. [et al.] 1997** *Time resolved study of CN band emission from plasma generated by laser irradiation of graphite*. Spectrochimica Acta. Part A: p. 1527-1536.
27. **Jijón D. 2011 [et al.]** *Of the dynamical behavior of the LIBS plasma under conditions of low atmospheric pressure*. Proc. of SPIE Vol. 8011 80112R-1.
28. **Multari, R. [et al.] 1996** Appl. Spectrosc., p. 1483–1499.
29. **Pichahchy, A. 1997**, Spectrochim. Acta p. 25–39.
30. **Semerok A. 1999** *Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses*. . Applied Surface Science, p. 138–139.
31. **Wachter, J. 1987** Appl. Spectrosc., p. 1042–1048.
32. **Archontaki, H. 1988**, Appl. Spectrosc., p. 741–746.
33. **Moenke, H. 1973** *Laser Spectrochemical Analysis*. Russak: New York.
34. **Grant, K. 1991** Appl. Spectrosc. p. 701–705.
35. **Kurniawan, H. 1995** Appl. Spectrosc., p. 1067–1072.
36. **Milán M. 2001** *Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation*. Spectrochimica Acta. Part B: p. 275–288.
37. **Neuhauser, R. 1999** Anal. Chim. Acta, p. 47– 54.
38. **Borisov O. 2000** Spectrochim. Acta, p. 1693–1704.
39. **Shannon, M. 1998** Appl. Surf. Sci. , p. 218–225.
40. **Panne U. 1998** *Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: p. 1957–1968.
41. **Nyga R. [et al.] 1993** Opt. Lett., p. 747–749.
42. **Davies C. [et al.] 1995** Spectrochim. Acta, p. 1059-1075.
43. **Yamamoto K. [et al.] 1996** *Appl. Spectrosc.*, p. 222-233.
44. **Knight A. [et al.] 2000** *Appl. Spectrosc.*, p. 331-340.
45. **Lippert T. 2003** *Fundamentals and applications of polymers designed for laser ablation*. Appl. Phys. , Part A: p. 259–264
46. **Pang, H. [et al.] 1991** Anal. Chem., p. 390–394.
47. **Theriault G. [et al.] 1998** *Field Anal. Chem. Technol.*, p. 117-125.
48. **Chal´eard, C. [et al.] 1997** Anal. Atom. Spectrom., p. 183–188.
49. **ANSI, American National Standard for the Safe Use of Lasers ANSI Standard.**
50. **Eppler, A.S. 1996** Appl. Spectrosc., p. 1175–1181.
51. **Cremers, D. 1984** Appl. Spectrosc., p. 721–729.
52. **Ciucci A. [et al.] 1999** *Las. Part. Beams* p. 793-797.
53. **Ciucci A. [et al.], 1999** *Appl. Spectrosc.*, p. 960-964.
54. **Motto-Ros V. [et al.] 2008**, *Quantitative multielemental laser-induced breakdown spectroscopy using artificial neural networks*. Journal of the European Optical Society, p. 142-501.
55. **Jijón, J. [et al.] 2011** *Estudio de fenómenos físicos en LIBS y su efecto en la cuantificación en la concentración de cationes metálicos disueltos en agua.*, in *Departamento de Física, Escuela Politécnica Nacional: Quito*.
56. **Margetic V. [et al.] 2000** *A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples*. . Spectrochimica Acta, Part B: p. 77-96.
57. **Barthélemy, J. [et al.] 2005** *Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma*, Spectrochimica Acta Part B: p. 905–914.

58. **Chan, W. [et al.] 1991**, *Study of laser–material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. Spectrochimica Acta, Part B: p. 1471–1486.
59. **Capitelli M. [et al.] 2004** *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*. Spectrochimica Acta Part B p. 271–289.
60. **Amoruso S. [et al.] 1999** *Characterization of laser ablation plasmas* . Journal of physics, Part B, p. 131–172.
61. **Amoruso, S. [et al.] 1999** *Modeling of UV pulsed-laser ablation of metallic targets..* Applied Physics, Part A: p. 323–332.
62. **Griem., H. 1974** *Spectral Line Broadening by Plasmas*. Academic Press New York
63. **Levich, B. [et al.] 1976** *Mecánica cuántica*. Vol. Volume 3. London: Reverte.
64. **Castle B. 1997** *Level populations in a laser-induced plasma on a lead target*. Spectrochimica Acta. Part B: p. 1995– 2009.
65. **Berkeley, B. [et al.] 1996** *Física estadística*. Vol. 5, Madrid: Reverte.
66. **Throne., J. [et al.] 1979** *Plastic Process Engineering*. Man Dekker: New York
67. **Gauthier, C. [et al.] 2005** *Développement de la technique de la double impulsion laser pour améliorer les performances analytiques de l'ablation laser couplée à la spectrométrie d'émission optique (AL/SEO) sur solides*. Applications nucléaires. p. 55-98.
68. *Laser-Induced Spectroscopy LIBS2000+ Installation and Operation Manual*. 2001; Available from: <http://www.oceanoptics.com/technical/LIBS2000+Install.pdf>.
69. **Kurucz, R. [et al.] 1995** *Atomic spectral line database*. Available from: <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>.
70. **Larkins, R. [et al.] 2000** *Optical Emission Lines of the Elements* John Wiley: Chichester.
71. *La óptica de Echelle*. [cited 25 de julio de 2013; Available from: <http://www.catlab.com.ar/notas.php?idm=193&accion1=notas>.



## 7 Anexos

### 7.1 Código Fuente del Programa de Tratamiento de Datos

```

function varargout = Programa(varargin)
% PROGRAMA M-file for Programa.fig
%     PROGRAMA, by itself, creates a new PROGRAMA or raises the
existing
%     singleton*.
%
%     H = PROGRAMA returns the handle to a new PROGRAMA or the handle
to
%     the existing singleton*.
%
%     PROGRAMA('CALLBACK', hObject,eventData,handles,...) calls the
local
%     function named CALLBACK in PROGRAMA.M with the given input
arguments.
%
%     PROGRAMA('Property','Value',...) creates a new PROGRAMA or
raises the
%     existing singleton*. Starting from the left, property value
pairs are
%     applied to the GUI before Programa_OpeningFcn gets called. An
%     unrecognized property name or invalid value makes property
application
%     stop. All inputs are passed to Programa_OpeningFcn via
varargin.
%
%     *See GUI Options on GUIDE's Tools menu. Choose "GUI allows
only one
%     instance to run (singleton)".
%
% See also: GUIDE, GUIDATA, GUIHANDLES

% Edit the above text to modify the response to help Programa

% Last Modified by GUIDE v2.5 21-Aug-2013 00:03:13

% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
                  'gui_Singleton',  gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn', @Programa_OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn',  @Programa_OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn',  [], ...
                  'gui_Callback',    []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else

```

```

    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before Programa is made visible.
function Programa_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% varargin   command line arguments to Programa (see VARARGIN)

% Choose default command line output for Programa
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

% UIWAIT makes Programa wait for user response (see UIRESUME)
% uiwait(handles.figure1);

% --- Outputs from this function are returned to the command line.
function varargout = Programa_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
% varargout  cell array for returning output args (see VARARGOUT);
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Get default command line output from handles structure
varargout{1} = handles.output;

function edit7_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit7 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit7 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit7
%        as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit7_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit7 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns
%            called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function edit8_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to edit8 (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles      structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit8 as text
%         str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit8
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit8_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to edit8 (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles      empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%         See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit9_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to edit9 (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles      structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit9 as text
%         str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit9
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit9_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to edit9 (see GCBO)
% eventdata    reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles      empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%         See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit10_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject      handle to edit10 (see GCBO)

```

```

% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit10 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit10
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit10_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to edit10 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit11_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to edit11 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit11 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit11
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit11_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to edit11 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit12_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to edit12 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit12 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit12
as a double

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit12_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit12 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit13_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit13 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit13 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit13
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit13_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit13 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in pushbutton1.
function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to pushbutton1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
set(handles.checkbox1,'Enable','off')
set(handles.edit1,'Enable','off')
set(handles.checkbox2,'Enable','off')
set(handles.edit2,'Enable','off')
set(handles.checkbox3,'Enable','off')
set(handles.edit3,'Enable','off')
set(handles.checkbox4,'Enable','off')
set(handles.edit4,'Enable','off')
set(handles.checkbox5,'Enable','off')
set(handles.edit5,'Enable','off')

```

```

set(handles.checkbox6, 'Enable', 'off')
set(handles.edit6, 'Enable', 'off')
if (get(handles.checkbox1, 'Value')==1)
    set(handles.text1, 'Visible', 'on')
    set(handles.text1, 'String', get(handles.edit1, 'String'))
    set(handles.edit7, 'Visible', 'on')
    datos_uno=importdata('datos_uno.txt');
    lineas_uno=importdata('lineas_uno.txt');
    niveles_uno=importdata('niveles_uno.txt');
    data_uno=elemento_data(lineas_uno,datos_uno);
    referencia_uno=referencia_elemento(data_uno);
    bp_uno=bp_elemento(data_uno);
    ajuste_uno=polyfit(data_uno(:,4),bp_uno',1);
    temperatura_uno=ajuste_uno(1);
    temperaturas=temperatura_uno ;

end
if (get(handles.checkbox2, 'Value')==1)
    set(handles.text2, 'Visible', 'on')
    set(handles.text2, 'String', get(handles.edit2, 'String'))
    set(handles.edit8, 'Visible', 'on')
    lineas_dos=importdata('lineas_dos.txt');
    datos_dos=importdata('datos_dos.txt');
    niveles_dos=importdata('niveles_dos.txt');
    data_dos=elemento_data(lineas_dos,datos_dos);
    referencia_dos=referencia_elemento(data_dos);
    bp_dos=bp_elemento(data_dos);
    ajuste_dos=polyfit(data_dos(:,4),bp_dos',1);
    temperatura_dos=ajuste_dos(1);
    temperaturas=[temperaturas temperatura_dos];

end
if (get(handles.checkbox3, 'Value')==1)
    set(handles.text3, 'Visible', 'on')
    set(handles.text3, 'String', get(handles.edit3, 'String'))
    set(handles.edit9, 'Visible', 'on')
    lineas_tres=importdata('lineas_tres.txt');
    datos_tres=importdata('datos_tres.txt');
    niveles_tres=importdata('niveles_tres.txt');
    data_tres=elemento_data(lineas_tres,datos_tres);
    referencia_tres=referencia_elemento(data_tres);
    bp_tres=bp_elemento(data_tres);
    ajuste_tres=polyfit(data_tres(:,4),bp_tres',1);
    temperatura_tres=ajuste_tres(1);
    temperaturas=[temperaturas temperatura_tres];

end
if (get(handles.checkbox4, 'Value')==1)
    set(handles.text4, 'Visible', 'on')
    set(handles.text4, 'String', get(handles.edit4, 'String'))
    set(handles.edit10, 'Visible', 'on')
    lineas_cuatro=importdata('lineas_cuatro.txt');
    datos_cuatro=importdata('datos_cuatro.txt');
    niveles_cuatro=importdata('niveles_cuatro.txt');
    data_cuatro=elemento_data(lineas_cuatro,datos_cuatro);
    referencia_cuatro=referencia_elemento(data_cuatro);
    bp_cuatro=bp_elemento(data_cuatro);
    ajuste_cuatro=polyfit(data_cuatro(:,4),bp_cuatro',1);
    temperatura_cuatro=ajuste_cuatro(1);
    temperaturas=[temperaturas temperatura_cuatro];

end

```

```

if (get(handles.checkbox5, 'Value')==1)
    set(handles.text5, 'Visible', 'on')
    set(handles.text5, 'String', get(handles.edit5, 'String'))
    set(handles.edit11, 'Visible', 'on')
    lineas_cinco=importdata('lineas_cinco.txt');
    datos_cinco=importdata('datos_cinco.txt');
    niveles_cinco=importdata('niveles_cinco.txt');
    data_cinco=elemento_data(lineas_cinco,datos_cinco);
    referencia_cinco=referencia_elemento(data_cinco);
    bp_cinco=bp_elemento(data_cinco);
    ajuste_cinco=polyfit(data_cinco(:,4),bp_cinco',1);
    temperatura_cinco=ajuste_cinco(1);
    temperaturas=[temperaturas temperatura_cinco];
end
if (get(handles.checkbox6, 'Value')==1)
    set(handles.text6, 'Visible', 'on')
    set(handles.text6, 'String', get(handles.edit6, 'String'))
    set(handles.edit12, 'Visible', 'on')
    lineas_seis=importdata('lineas_seis.txt');
    datos_seis=importdata('datos_seis.txt');
    niveles_seis=importdata('niveles_seis.txt');
    data_seis=elemento_data(lineas_seis,datos_seis);
    referencia_seis=referencia_elemento(data_seis);
    bp_seis=bp_elemento(data_seis);
    ajuste_seis=polyfit(data_cinco(:,4),bp_seis',1);
    temperatura_seis=ajuste_seis(1);
    temperaturas=[temperaturas temperatura_seis];
end

temperatura_promedio=max(temperaturas);

if (get(handles.checkbox1, 'Value')==1)

cdata_uno=cdata_elemento(data_uno,referencia_uno,temperatura_promedio)
;
    cbp_uno=bp_elemento(cdata_uno);
    ajuste_uno=polyfit(cdata_uno(:,4),cbp_uno',1);
    temperatura_uno=ajuste_uno(1);
    temperaturas=temperatura_uno ;
end
if (get(handles.checkbox2, 'Value')==1)

cdata_dos=cdata_elemento(data_dos,referencia_dos,temperatura_promedio)
;
    cbp_dos=bp_elemento(cdata_dos);
    ajuste_dos=polyfit(cdata_dos(:,4),cbp_dos',1);
    temperatura_dos=ajuste_dos(1);
    temperaturas=[temperaturas temperatura_dos];
end
if (get(handles.checkbox3, 'Value')==1)

cdata_tres=cdata_elemento(data_tres,referencia_tres,temperatura_promedio)
;
    cbp_tres=bp_elemento(cdata_tres);
    ajuste_tres=polyfit(cdata_tres(:,4),cbp_tres',1);
    temperatura_tres=ajuste_tres(1);
    temperaturas=[temperaturas temperatura_tres];
end
if (get(handles.checkbox4, 'Value')==1)

```

```

cdata_cuatro=cdata_elemento(data_cuatro,referencia_cuatro,temperatura_
promedio);
    cbp_cuatro=bp_elemento(cdata_cuatro);
    ajuste_cuatro=polyfit(cdata_cuatro(:,4),cbp_cuatro',1);
    temperatura_cuatro=ajuste_cuatro(1);
    temperaturas=[temperaturas temperatura_cuatro];
end
if (get(handles.checkbox5,'Value')==1)

cdata_cinco=cdata_elemento(data_cinco,referencia_cinco,temperatura_pro
medio);
    cbp_cinco=bp_elemento(cdata_cinco);
    ajuste_cinco=polyfit(cdata_cinco(:,4),cbp_cinco',1);
    temperatura_cinco=ajuste_cinco(1);
    temperaturas=[temperaturas temperatura_cinco];
end
if (get(handles.checkbox6,'Value')==1)

cdata_seis=cdata_elemento(data_seis,referencia_seis,temperatura_promed
io);
    cbp_seis=bp_elemento(cdata_seis);
    ajuste_seis=polyfit(cdata_seis(:,4),cbp_seis',1);
    temperatura_seis=ajuste_seis(1);
    temperaturas=[temperaturas temperatura_seis];
end

temperatura_promedio=max(temperaturas);

hold on
if (get(handles.checkbox1,'Value')==1)
    scatter(cdata_uno(:,4),cbp_uno,10,'r');

set(plot(cdata_uno(:,4),polyval(ajuste_uno,cdata_uno(:,4))), 'Color','r
');
end
if (get(handles.checkbox2,'Value')==1)
    scatter(cdata_dos(:,4),cbp_dos,10,'g');

set(plot(cdata_dos(:,4),polyval(ajuste_dos,cdata_dos(:,4))), 'Color','g
');
end
if (get(handles.checkbox3,'Value')==1)
    scatter(cdata_tres(:,4),cbp_tres,10,'b');

set(plot(cdata_tres(:,4),polyval(ajuste_tres,cdata_tres(:,4))), 'color'
,'b');
end
if (get(handles.checkbox4,'Value')==1)
    scatter(cdata_cuatro(:,4),cbp_cuatro,10,'c');

set(plot(cdata_cuatro(:,4),polyval(ajuste_cuatro,cdata_cuatro(:,4))), '
color','c');
end
if (get(handles.checkbox5,'Value')==1)
    scatter(cdata_cinco(:,4),cbp_cinco,10,'y');

set(plot(cdata_cinco(:,4),polyval(ajuste_cinco,cdata_cinco(:,4))), 'col
or','y');
end

```



```

if (get(handles.checkbox6, 'Value')==1)
    scatter(cdata_seis(:,4),cbp_seis,10, 'k');

set(plot(cdata_seis(:,4),polyval(ajuste_seis,cdata_seis(:,4))), 'color'
, 'k');
end
set(handles.edit13, 'String', 1/(-8.6173324E-5*temperatura_promedio));
legend('uno', 'Ajuste lineal uno', 'dos', 'Ajuste lineal
dos', 'tres', 'Ajuste lineal tres', 'cuatro', 'Ajuste lineal
cuatro', 'cinco', 'Ajuste lineal cinco', 'seis', 'Ajuste lineal seis');
xlabel('Ek (eV)');
ylabel('ln(I/(Ag))');
hold off

if (get(handles.checkbox1, 'Value')==1)

fparticion_uno=fparticion_elemento(niveles_uno,temperatura_promedio);
    F=fparticion_uno*exp(ajuste_uno(2));
end
if (get(handles.checkbox2, 'Value')==1)

fparticion_dos=fparticion_elemento(niveles_dos,temperatura_promedio);
    F=F+fparticion_dos*exp(ajuste_dos(2));
end
if (get(handles.checkbox3, 'Value')==1)

fparticion_tres=fparticion_elemento(niveles_tres,temperatura_promedio)
;
    F=F+fparticion_tres*exp(ajuste_tres(2));
end
if (get(handles.checkbox4, 'Value')==1)

fparticion_cuatro=fparticion_elemento(niveles_cuatro,temperatura_prome
dio);
    F=F+fparticion_cuatro*exp(ajuste_cuatro(2));
end
if (get(handles.checkbox5, 'Value')==1)

fparticion_cinco=fparticion_elemento(niveles_cinco,temperatura_promedi
o);
    F=F+fparticion_cinco*exp(ajuste_cinco(2));
end
if (get(handles.checkbox6, 'Value')==1)

fparticion_seis=fparticion_elemento(niveles_seis,temperatura_promedio)
;
    F=F+fparticion_seis*exp(ajuste_seis(2));
end
if (get(handles.checkbox1, 'Value')==1)
    cuno=fparticion_uno*exp(ajuste_uno(2))/F;
    set(handles.edit7, 'string', cuno);
end
if (get(handles.checkbox2, 'Value')==1)
    cdos=fparticion_dos*exp(ajuste_dos(2))/F;
    set(handles.edit8, 'string', cdos);
end
if (get(handles.checkbox3, 'Value')==1)
    ctres=fparticion_tres*exp(ajuste_tres(2))/F;
    set(handles.edit9, 'string', ctres);
end
if (get(handles.checkbox4, 'Value')==1)

```

```

    ccuatro=fparticion_cuatro*exp(ajuste_cuatro(2))/F;
    set(handles.edit10,'string',ccuatro);
end
if (get(handles.checkbox5,'Value')==1)
    ccinco=fparticion_cinco*exp(ajuste_cinco(2))/F;
    set(handles.edit11,'string',ccinco);
end
if (get(handles.checkbox6,'Value')==1)
    cseis=fparticion_seis*exp(ajuste_seis(2))/F;
    set(handles.edit12,'string',cseis);
end

% --- Executes on button press in checkbox1.
function checkbox1_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to checkbox1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hint: get(hObject,'Value') returns toggle state of checkbox1

if get(handles.checkbox1,'Value')==1
    set(handles.edit1,'Enable','on')
else
    set(handles.edit1,'Enable','off')
end

function edit1_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit1 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit1
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in checkbox2.
function checkbox2_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to checkbox2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hint: get(hObject,'Value') returns toggle state of checkbox2
if get(handles.checkbox2,'Value')==1

```

```

        set(handles.edit2,'Enable','on')
else
    set(handles.edit2,'Enable','off')
end

function edit2_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit2 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit2
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in checkbox3.
function checkbox3_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to checkbox3 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hint: get(hObject,'Value') returns toggle state of checkbox3
if get(handles.checkbox3,'Value')==1
    set(handles.edit3,'Enable','on')
else
    set(handles.edit3,'Enable','off')
end

function edit3_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit3 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit3 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit3
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit3_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit3 (see GCBO)

```

```

% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in checkbox4.
function checkbox4_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to checkbox4 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hint: get(hObject,'Value') returns toggle state of checkbox4
if get(handles.checkbox4,'Value')==1
    set(handles.edit4,'Enable','on')
else
    set(handles.edit4,'Enable','off')
end

function edit4_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to edit4 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit4 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit4
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit4_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to edit4 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in checkbox5.
function checkbox5_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to checkbox5 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hint: get(hObject,'Value') returns toggle state of checkbox5

```

```

if get(handles.checkbox5,'Value')==1
    set(handles.edit5,'Enable','on')
else
    set(handles.edit5,'Enable','off')
end

function edit5_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit5 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit5 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit5
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit5_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit5 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%        See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in checkbox6.
function checkbox6_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to checkbox6 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hint: get(hObject,'Value') returns toggle state of checkbox6
if get(handles.checkbox6,'Value')==1
    set(handles.edit6,'Enable','on')
else
    set(handles.edit6,'Enable','off')
end

function edit6_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to edit6 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit6 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit6
as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit6_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

```

```

% hObject    handle to edit6 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns
called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%         See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function bp=bp_elemento(data_elemento)
for i=1:length(data_elemento)

bp(i)=log(data_elemento(i,1)/(data_elemento(i,3)*data_elemento(i,5)));
end

function cdata=cdata_elemento(data_elemento,referencia_elemento,
temperatura_elemento)
cdata=data_elemento;
for i=1:length(data_elemento)

cdata(i,1)=(referencia_elemento(1)*cdata(i,3)*cdata(i,5))*exp((referen
cia_elemento(4)-
cdata(i,4))*(temperatura_elemento))/(referencia_elemento(3)*referencia
_elemento(5));
end

function data=elemento_data(lineas,datos)
k=1;
for j=1:length(lineas)
    for i=1:length(datos)
        if lineas(j,2)==datos(i,1)
            data(k,1)=lineas(j,1);
            data(k,2)=lineas(j,2);
            data(k,3)=datos(i,2);
            data(k,4)=datos(i,3);
            data(k,5)=datos(i,4);
            k=k+1;
        end
    end
end

function
fparticion=fparticion_elemento(niveles_elemento,temperatura_elemento)
fparticion=0;
for i=1:length(niveles_elemento)

fparticion=fparticion+niveles_elemento(i,2)*exp(niveles_elemento(i,1)*
temperatura_elemento);
end

function referencia=referencia_elemento(data_elemento)
[i k]=find(data_elemento==max(data_elemento(:,4)));
referencia=data_elemento(i,:);

```

## 7.2 Instrucciones de uso del programa de cuantificación



























1. El programa se puede descargar desde:

<http://goo.gl/x2bCI0>

2. Copiar en la carpeta contenedora del Programa los archivos de datos de las líneas espectrales obtenidas del análisis del plasma. Estos deben ser obtenidos de las bases de datos indicadas en el texto.

Nombre	Fecha de modifica...	Tipo	Tamaño
CFLIBS.prj	23/08/2013 1:13	Archivo PRJ	37 KB
cr	21/08/2013 4:37	Documento de tex...	82 KB
Cromo	21/08/2013 1:14	Documento de tex...	2 KB
datos_Cromo	21/08/2013 17:46	Documento de tex...	184 KB
datos_Hierro	21/08/2013 1:57	Documento de tex...	169 KB
datos_Manganeso	21/08/2013 20:58	Documento de tex...	113 KB
datos_Vanadio	21/08/2013 2:17	Documento de tex...	149 KB
datos_Wolframio	21/08/2013 17:49	Documento de tex...	31 KB
elemento_data.asv	21/08/2013 19:56	Archivo ASV	1 KB
elemento_data	21/08/2013 20:47	MATLAB M-file	1 KB
fparticion_elemento	22/08/2013 21:39	MATLAB M-file	1 KB
Hierro	21/08/2013 1:16	Documento de tex...	10 KB
lineas_Cromo	21/08/2013 4:56	Documento de tex...	3 KB
lineas_Hierro	21/08/2013 4:57	Documento de tex...	3 KB
lineas_Manganeso	21/08/2013 4:59	Documento de tex...	2 KB
lineas_Vanadio	21/08/2013 4:59	Documento de tex...	2 KB
lineas_Wolframio	22/08/2013 19:25	Documento de tex...	1 KB
Manganeso	21/08/2013 1:17	Documento de tex...	10 KB
niveles_Cromo	22/08/2013 22:25	Documento de tex...	6 KB
niveles_Hierro	22/08/2013 22:26	Documento de tex...	12 KB
niveles_Manganeso	22/08/2013 22:20	Documento de tex...	5 KB
niveles_Vanadio	22/08/2013 22:22	Documento de tex...	6 KB
niveles_Wolframio	22/08/2013 22:16	Documento de tex...	6 KB
OOICromo	21/08/2013 3:40	Archivo SPE	337 KB
OOIHierro	21/08/2013 4:10	Archivo SPE	284 KB
OOIManganeso	21/08/2013 4:16	Archivo SPE	196 KB

3. Copiar en la carpeta contenedora del Programa los archivos de datos de datos espectroscópicos y de niveles de energía para los elementos encontrados. Estos deben ser obtenidos de las bases de datos indicadas en el texto.

Nombre	Fecha de modifica...	Tipo	Tamaño
 CFLIBS.prj	23/08/2013 1:13	Archivo PRJ	37 KB
 cr	21/08/2013 4:37	Documento de tex...	82 KB
 Cromo	21/08/2013 1:14	Documento de tex...	2 KB
 datos_Cromo	21/08/2013 17:46	Documento de tex...	184 KB
 datos_Hierro	21/08/2013 1:57	Documento de tex...	169 KB
 datos_Manganeso	21/08/2013 20:58	Documento de tex...	113 KB
 datos_Vanadio	21/08/2013 2:17	Documento de tex...	149 KB
 datos_Wolframio	21/08/2013 17:49	Documento de tex...	31 KB
 elemento_data.asv	21/08/2013 19:56	Archivo ASV	1 KB
 elemento_data	21/08/2013 20:47	MATLAB M-file	1 KB
 fparticion_elemento	22/08/2013 21:39	MATLAB M-file	1 KB
 Hierro	21/08/2013 1:16	Documento de tex...	10 KB
 lineas_Cromo	21/08/2013 4:56	Documento de tex...	3 KB
 lineas_Hierro	21/08/2013 4:57	Documento de tex...	3 KB
 lineas_Manganeso	21/08/2013 4:59	Documento de tex...	2 KB
 lineas_Vanadio	21/08/2013 4:59	Documento de tex...	2 KB
 lineas_Wolframio	22/08/2013 19:25	Documento de tex...	1 KB
 Manganeso	21/08/2013 1:17	Documento de tex...	10 KB
 niveles_Cromo	22/08/2013 22:25	Documento de tex...	6 KB
 niveles_Hierro	22/08/2013 22:26	Documento de tex...	12 KB
 niveles_Manganeso	22/08/2013 22:20	Documento de tex...	5 KB
 niveles_Vanadio	22/08/2013 22:22	Documento de tex...	6 KB
 niveles_Wolframio	22/08/2013 22:16	Documento de tex...	6 KB
 OOICromo	21/08/2013 3:40	Archivo SPE	337 KB
 OOIHierro	21/08/2013 4:10	Archivo SPE	284 KB
 OOIManganeso	21/08/2013 4:16	Archivo SPE	196 KB



4. Cambiar los nombres de los archivos añadidos según el siguiente formato:

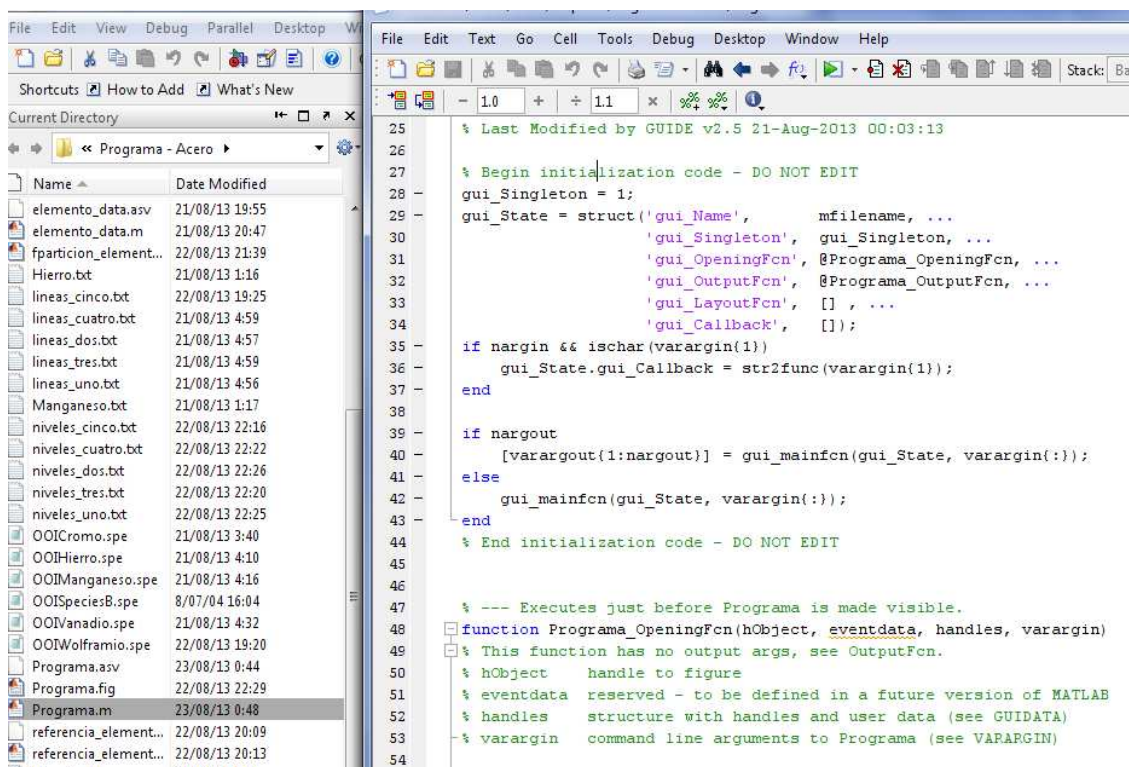
a. Líneas espectrales detectadas: *líneas\_uno*, *líneas\_dos*, *líneas\_tres*, *líneas\_cuatro*, *líneas\_cinco*, *líneas\_seis*.

b. Datos espectroscópicos: *datos\_uno*, *datos\_dos*, *datos\_tres*, *datos\_cuatro*, *datos\_cinco*, *datos\_seis* en el mismo orden que en el apartado (a).

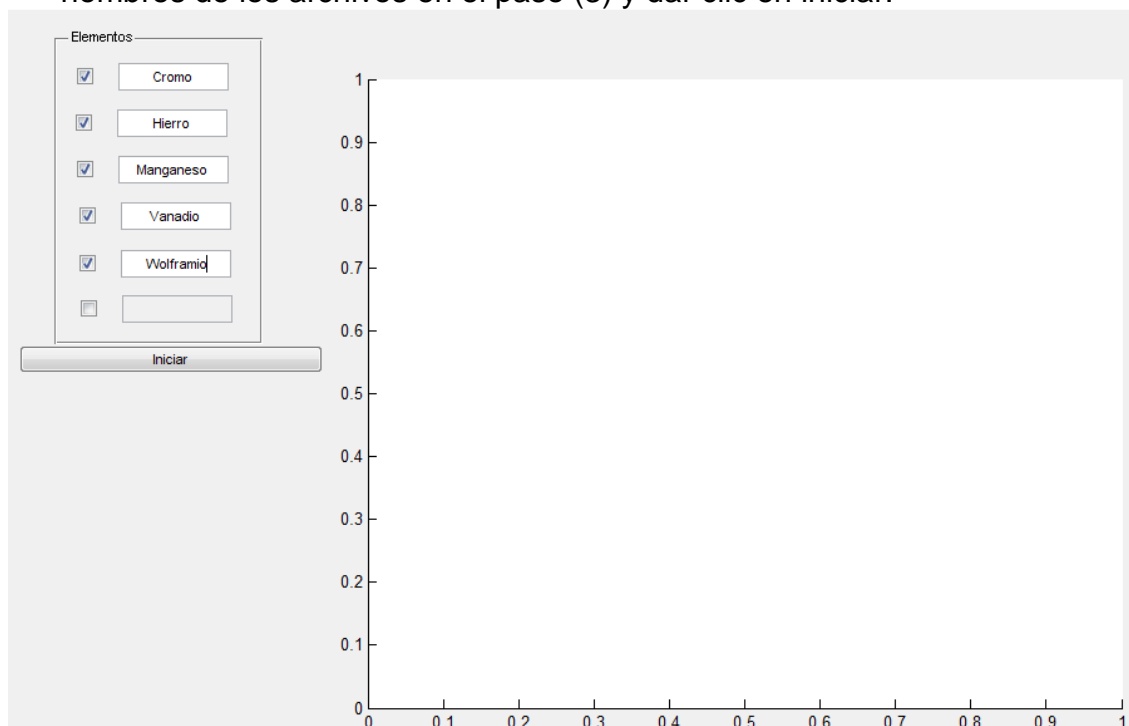
c. Niveles de energía: *niveles\_uno*, *niveles\_dos*, *niveles\_tres*, *niveles\_cuatro*, *niveles\_cinco*, *niveles\_seis* en el mismo orden que en los apartados (a) y (b).

Nombre	Fecha de modifica...	Tipo	Tamaño
OOIHierro	21/08/2013 4:10	Archivo SPE	284 KB
OOICromo	21/08/2013 3:40	Archivo SPE	337 KB
niveles_uno	22/08/2013 22:25	Documento de tex...	6 KB
niveles_tres	22/08/2013 22:20	Documento de tex...	5 KB
niveles_dos	22/08/2013 22:26	Documento de tex...	12 KB
niveles_cuatro	22/08/2013 22:22	Documento de tex...	6 KB
niveles_cinco	22/08/2013 22:16	Documento de tex...	6 KB
Manganeso	21/08/2013 1:17	Documento de tex...	10 KB
lineas_uno	21/08/2013 4:56	Documento de tex...	3 KB
lineas_tres	21/08/2013 4:59	Documento de tex...	2 KB
lineas_dos	21/08/2013 4:57	Documento de tex...	3 KB
lineas_cuatro	21/08/2013 4:59	Documento de tex...	2 KB
lineas_cinco	22/08/2013 19:25	Documento de tex...	1 KB
Hierro	21/08/2013 1:16	Documento de tex...	10 KB
fparticion_elemento	22/08/2013 21:39	MATLAB M-file	1 KB
elemento_data	21/08/2013 20:47	MATLAB M-file	1 KB
elemento_data.asv	21/08/2013 19:56	Archivo ASV	1 KB
datos_uno	21/08/2013 17:46	Documento de tex...	184 KB
datos_tres	21/08/2013 20:58	Documento de tex...	113 KB
datos_dos	21/08/2013 1:57	Documento de tex...	169 KB
datos_cuatro	21/08/2013 2:17	Documento de tex...	149 KB
datos_cinco	21/08/2013 17:49	Documento de tex...	31 KB
Cromo	21/08/2013 1:14	Documento de tex...	2 KB
cr	21/08/2013 4:37	Documento de tex...	82 KB
CFLIBS.prj	23/08/2013 1:13	Archivo PRJ	37 KB
cdata_elemento	22/08/2013 19:49	MATLAB M-file	1 KB

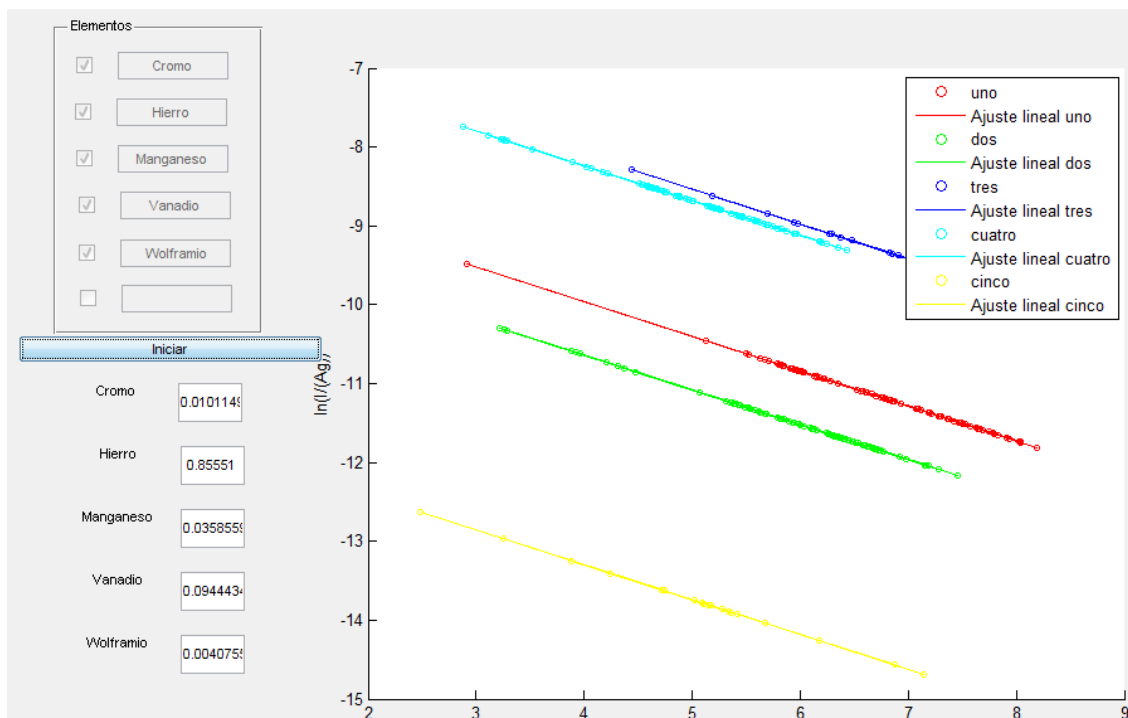
## 5. Correr el archivo Programa.m desde MATLAB



6. Marcar en los check box el número de elementos con los que se desea trabajar y escribir sus nombres en el orden en el que se cambiaron los nombres de los archivos en el paso (3) y dar clic en iniciar.



## 7. Las concentraciones elementales junto con el diagrama de Boltzmann del plasma se muestran en pantalla





**ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE CIENCIAS  
CARRERA DE FÍSICA**

**ORDEN DE EMPASTADO**

De acuerdo a lo estipulado en el artículo 83 del Reglamento del Sistema de Estudios de las Carreras de Formación Profesional y de Postgrados, aprobado por el Consejo Politécnico en sesión del 16 de agosto del 2011 y una vez verificado el cumplimiento del formato de presentación establecido, se autoriza la impresión y encuadernación final del Proyecto de Titulación presentado por el señor **CARLOS DANIEL MOLINEROS SALGADO**.

Fecha de autorización: Quito, D.M., 27 de enero de 2014

  
Dr. Marco Calahorrano  
**DECANO (E)**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**

