



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DE SOLDADURAS (Ag-Sn-Cu) USANDO
ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA POR
ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP) – ABLACIÓN / LÁSER**

**T E S I S M A N C O M U N A D A
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

P R E S E N T A N :

**ASTUDILLO CORONA ERVING EDEL
ZAVALETA CHAMU JOEL CUTBERTO ROMEL**



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. ROSA MAGDA UNDA RODRÍGUEZ
Vocal	Prof. JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA
Secretario	Prof. CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA
1^{er} Suplente	Prof. GERARDO ARAMBURO PÉREZ
2^{do} Suplente	Prof. PEDRO ROQUERO TEJEDA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

- ° LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICOS DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA (FQ - UNAM).
- ° LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA (FQ - UAQ).
- ° DEPARTAMENTOS DE FUNDICIÓN Y DE CONTROL DE CALIDAD DE LA EMPRESA ETAL S.A. de C.V.

ASESOR DEL TEMA

I.Q.M. CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA

SUSTENTANTES

ERVING EDEL ASTUDILLO CORONA

JOEL CUTBERTO ROMEL ZAVALA CHAMU





Dedicatorias



DEDICATORIAS

A nuestros abuelos por darnos su apoyo, comprensión y amor, por sus consejos y consentirnos cuando más lo necesitábamos.

¡¡¡GRACIAS ABUELOS LOS QUEREMOS!!!

A nuestros padres, a quiénes admiramos por sus sabios consejos y comprensión, por corregirnos cuando errábamos el camino, y que sobre todo sacrificio que hicieron nunca dejaron de apoyarnos.

SON UN EJEMPLO PARA NOSOTROS

¡¡¡GRACIAS POR SU AMOR!!!

A nuestra familia por el apoyo que siempre nos brindaron.

A nuestras amadas y hermosas novias, por amar nuestros defectos y virtudes, comprender nuestros problemas y enojos, darnos siempre aliento y alegría.

A nuestros amigos, con los cuales pasamos gratos e inolvidables momentos.





Al Prof. Ciro Eliseo Márquez
Herrera, asesor de esta tesis, por
su imprescindible apoyo para la
realización de este trabajo.

A la vida por darnos los tropiezos
necesarios, que nos han enseñado
a levantarnos y seguir adelante,
haciendo nuestros logros mas
dichosos.

Y a todos aquellos que siempre confiaron en nosotros...

...les pertenece este logro tanto como a nosotros.





Índice



Índice

Agradecimientos

Introducción i

Objetivo iv

Capítulo 1. Aleaciones Base Plata 1

- 1 Revisión Bibliográfica
 - 1.1 Antecedentes
 - 1.2 Propiedades
 - 1.3 Estado Natural
 - 1.4 Metalurgia
 - 1.5 Aplicaciones
 - 1.6 Aleaciones Base Plata
 - 1.7 Soldadura tipo “Brazing”





Capítulo 2. Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) **14**

- 2.1 Revisión Bibliográfica
 - 2.1.1 Antecedentes
 - 2.1.2 Principios del Plasma Acoplado por Inducción
 - 2.1.3 Espectros y Aspectos del Plasma
- 2.2 Descripción del Equipo
 - 2.2.1 Sistema de Introducción de la Muestra
 - 2.2.2 Antorcha del Plasma
 - 2.2.3 Fuente de Radiofrecuencia
 - 2.2.4 Espectrómetro Óptico
 - 2.2.5 Detectores y Electrónica Asociada
- 2.3 Introducción de la Muestra
 - 2.3.1 Nebulizadores Neumáticos
 - 2.3.1.1 Concéntricos de Vidrio
 - 2.3.1.2 De Flujo Cruzado
 - 2.3.1.2.1 Variables
 - 2.3.1.2.2 Fijos
 - 2.3.1.3 V-Groove
 - 2.3.1.4 Babington
 - 2.3.1.5 Conespray
 - 2.3.2 Nebulizador Ultrasónico
- 2.4 Cámaras de Espeado
- 2.5 Interferencias
 - 2.5.1 Química
 - 2.5.2 Física
 - 2.5.2.1 Efectos Cinéticos
 - 2.5.2.2 Efectos Termodinámicos
 - 2.5.3 De Ionización
 - 2.5.4 Espectral
 - 2.5.5 De Fondo (Background)





Capítulo 3. Análisis de Muestras Sólidas Mediante Ablación / Láser 50

- 3.1 Antecedentes
- 3.2 Componentes del láser
- 3.3 Mecanismos de Funcionamiento del Láser
 - 3.3.1 Bombeo
 - 3.3.2 Emisión Espontánea
 - 3.3.3 Emisión Estimulada
 - 3.3.4 Absorción
 - 3.3.5 Inversión de Población
 - 3.3.6 Amplificación
- 3.4 Propiedades del Láser
 - 3.4.1 Coherencia Temporal
 - 3.4.2 Coherencia Espacial
 - 3.4.3 Conmutación Q
 - 3.4.4 Modos Longitudinales
 - 3.4.5 Modos TEM_{mn}
 - 3.4.6 Divergencia
- 3.5 Láser de Nd-YAG
- 3.6 Principios de la Ablación/Láser
- 3.7 Ventajas del uso del Láser

Capítulo 4. Desarrollo Experimental 63

- 4.1 Equipos y Estándares
- 4.2 Preparación de Probetas
- 4.3 Operación del Equipo





Capítulo 5. Resultados y Análisis de Resultados	68
--	-----------

Capítulo 6. Conclusión	89
-------------------------------	-----------

Glosario	90
-----------------	-----------

Bibliografía	94
---------------------	-----------





Introducción



Introducción

La espectrometría engloba una serie de técnicas ampliamente utilizadas en laboratorios de análisis químico.

La forma más común de introducir la muestra es mediante la nebulización, tras la preparación de una disolución que contenga los analitos. Por lo tanto es necesario disponer de un sistema capaz de nebulizar la muestra antes de ser introducida en el sistema de atomización.

Los resultados analíticos que se obtengan dependerán en gran medida de la calidad del aerosol formado, con lo que la etapa de nebulización representa un papel fundamental en el análisis.

La necesidad de contar con técnicas analíticas rápidas y precisas para el análisis de muestras metálicas sólidas, en comparación con las técnicas tradicionales (Emisión con Chispa, Fluorescencia de Rayos X), ha llevado al uso de sistemas acoplados, tal es el caso de la Espectroscopía de Emisión Atómica con plasma (ICP) y su acoplamiento a un sistema de Ablación con Láser, que permite la caracterización y análisis de muestras metálicas sólidas, de manera rápida y precisa.

El Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) es una técnica analítica cuya finalidad es la determinación de los elementos químicos en un rango de concentraciones, que pueden ir desde trazas hasta concentraciones mayores, la cual se basa en los principios de la espectroscopia atómica.

En teoría la técnica puede ser aplicada a todos los elementos excepto argón y las muestras pueden ser introducidas como líquidos, gases o





sólidos. En la práctica se obtienen resultados favorables analíticamente para aproximadamente 70 elementos con límites de detección de niveles de ppb y muchas muestras son introducidas en forma líquida como soluciones acuosas.

La técnica ha sido aplicada ampliamente en la metalurgia, geología, medio ambiente, agricultura, industria y en campos biológicos y es una técnica importante en los laboratorios analíticos modernos.

Las primeras investigaciones desarrolladas en el ICP como fuente de excitación para la espectroscopia atómica óptica fueron publicadas en 1964 y 1965. El primer equipo comercial de un laboratorio comenzó a aparecer a mediados de los 70's.

En años posteriores el éxito de la técnica generó interés en el análisis de emisión atómica, por lo cual se ha ido suplantado, por los desarrollos en la instrumentación, la absorción atómica. El éxito de la Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) fue debido a la habilidad para realizar el análisis a diversos elementos químicos y determinar un amplio rango de concentración en la muestra, dos importantes características que la absorción atómica no cumple.

Las altas temperaturas y atmósfera inerte de argón del plasma también disminuyen considerablemente las interferencias químicas y las de matriz.

Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas y soluciones de rocas y minerales. Además, desde los últimos tres años la utilización del LÁSER acoplado al Espectrómetro de Emisión Atómica (ICP) permite el análisis de elementos trazas y tierras raras en minerales, fósiles, metales, semiconductores, etc, en un área comprendida entre 10 y 200 μm .





El uso de los sistemas de láser son una muy atractiva alternativa en comparación con la tradicional forma que utiliza el nebulizador, ya que lo que hace este aditamento es impactar un haz de luz láser en la muestra produciendo aerosol seco, el cual es introducido en el ICP, con un flujo de gas, argón generalmente², ofreciendo la ventaja de reducir el tiempo usado en la preparación de muestras en solución acuosa.

En el caso de las aleaciones Ag-Sn-Cu, resulta difícil lograr una buena disolución debido a que el Sn no es soluble en HNO₃ y la Ag precipita en presencia de HCl, sin embargo la posibilidad de analizar la muestra sin necesidad de disolventes presentes es una gran ventaja.

En el presente estudio se analizaron muestras de aleaciones Ag-Sn-Cu-Zn, para las cuales no existen estándares de calibración en el mercado.

Las aleaciones se fundieron, a partir de metales puros, se prepararon y fueron analizadas por espectroscopia de emisión atómica con ICP utilizando la Ablación / Láser.





Objetivo



Objetivo

Desarrollar un método rápido y confiable para determinar el contenido de plata, cobre, estaño y zinc mediante el uso del espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)-Ablación/Láser en aleaciones, base plata, sólidas.



Capitulo



Aleaciones Base Plata



Capítulo I. Aleaciones Base Plata

1.1. Antecedentes

La Plata, de símbolo Ag, es un elemento metálico blanco y brillante que conduce el calor y la electricidad mejor que ningún otro metal.

La plata es uno de los elementos de transición del sistema periódico, su número atómico es 47.

A representative box for the element silver (Ag). The box is divided into several sections: a top-left section with the atomic number '47', a central section with the symbol 'Ag', the name 'Plata', and the atomic mass '107,8682', and a bottom section with the electron configuration '2-8-18-18-1'. To the right of the central section, there are labels for 'Símbolo', 'Nombre', and 'Masa atómica'. At the bottom left, there is a label for 'Estructura'.

Número atómico		
47	Ag	Símbolo
	Plata	Nombre
	107,8682	Masa atómica
2-8-18-18-1		
Estructura		

Figura 1.1 Casilla representativa del elemento plata

La plata se conoce y se ha valorado desde la antigüedad como metal ornamental y de acuñación. Probablemente las minas de plata en Asia Menor empezaron a ser explotadas antes del 2500 a.C. Los alquimistas la llamaban el metal Luna o Diana, por la diosa de la Luna, y le atribuyeron el símbolo de la luna creciente.

El descubrimiento de la plata tal vez fue simultáneo con el descubrimiento del oro y se remonta a las primeras épocas de la historia del hombre. Ya en el libro del Génesis se lee que después de la muerte de Sara, Ephron vendió a Abraham un trozo de tierra para enterrarla, pidiendo por la tierra 400 siclos de plata.





En el libro segundo de los Paralipómenos se dice de Salomón: Praebuitque Rex Argentum et Aurum Quast Lapides, lo cual demuestra la abundancia de plata y oro en aquel entonces.

Polibio describe Ecbatana, en la época en que fue conquistada por Alejandro, y dice que las vigas, los techos y las columnas del palacio estaban recubiertas de placas de plata.

Las principales fuentes de riqueza de los antiguos reyes de Egipto eran minas de las regiones de Nubia y de Etiopía, que no solo le suministraban cobre sino plata y oro en abundancia. Según Jenofonte, los atenienses trabajaron en las minas de plata de su propio país.

Durante un período de algunos siglos, después de la caída del imperio romano, parece que se abandonó la explotación de las minas de plata en toda Europa, sin poder precisar cuando se reanudaron en ellas los trabajos.

En la Edad Media parece que las minas más ricas de Europa eran las de Austria. Las primeras explotadas fueron las de Schmnitz y Kremnitz en 745. Cerca de Freiberg, las minas de Scheeberg dieron, en el siglo XV, durante 30 años, grandes cantidades de plata.

En 1520 se descubrieron los yacimientos de Andreasberg, y en 1593 principiaron los trabajos en las minas de Altenau. Las minas de Suecia y Noruega fueron famosas en 1623.

También en Inglaterra se trabajó en minas de plata, pero actualmente se encuentran cantidades insignificantes, excepto por minerales de plomo.





Desde la época en que los romanos explotaron las ricas minas de España, estas fueron descuidadas aun cuando no falta quien afirma que fueron una fuente de riqueza para los árabes.

En la Edad Media se encontró plata en Zalamea y en el siglo XIX se descubrieron las minas de Almagrera (Almeria) y de Hiendelaencina (Guadalajara). El descubrimiento de América fue de gran importancia para la producción mundial de plata.

La producción de plata en México, a gran escala, se inicia a partir de 1550 y para fines de este siglo los metales preciosos eran más del 80% de las explotaciones totales de la Gran España. El descubrimiento de las minas Argentíferas empujó a los españoles mucho más allá del Imperio Azteca, hacia la Gran Chichimeca.

Había ricos depósitos de plata en las cercanías de la ciudad de México (en Pachuca, Tlalpujahuá y Taxco), pero las zonas mineras que más producían se encontraban en el norte en las estribaciones de la Sierra Madre, y se internaban hacia la mesa del norte sobre la línea que va de Pachuca a Sonora. Se descubrieron minas en Zacatecas, Real del Monte, Pachuca y Guanajuato.

1.2 Propiedades

Exceptuando el oro, la plata es el metal más maleable y dúctil. Su dureza varía entre 2.5 y 2.7; es más dura que el oro, pero más blanda que el cobre. Tiene un punto de fusión de 962 °C, un punto de ebullición de 2212 °C, y una densidad relativa de 10.5. Su masa atómica es 107.8682.

Desde el punto de vista químico, la plata no es muy activa. Es insoluble en ácidos y álcalis diluidos, pero se disuelve en ácido nítrico o sulfúrico





concentrado, y no reacciona con oxígeno o agua a temperaturas ordinarias.

El azufre y los sulfuros atacan la plata, y el deslustre o pérdida de brillo se produce por la formación de sulfuro de plata negro sobre la superficie del metal.

1.3 Estado Natural

La plata ocupa el lugar 66 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. No existe apenas en estado puro; los sedimentos más notables de plata pura están en México, Perú y Noruega, donde las minas han sido explotadas durante años.



Figura 1.2 Plata en estado puro

La plata pura, un metal blanco y blando, también se encuentra asociada con el oro puro en una aleación conocida como oro argentífero, y al procesar el oro se recuperan considerables cantidades de plata. La plata está normalmente asociada con otros elementos (siendo el azufre el más predominante) en minerales y menas. Algunos de los minerales de plata más importantes son la cerargirita (o plata córnea), la pirargirita y la argentita. La plata también se encuentra como componente en las menas





de plomo, cobre y zinc, y la mitad de la producción mundial de plata se obtiene como subproducto al procesar dichas menas. Prácticamente toda la plata producida en Europa se obtiene como subproducto de la mena del sulfuro de plomo, la galena.

La mayoría de la plata extraída en el mundo procede de México, Perú, Estados Unidos y la Comunidad de Estados Independientes. En 1994 se produjeron en todo el mundo unas 13,000 toneladas.



Figura 1.3 Zonas mineras de donde se extrae plata

1.4 Metalurgia

En general, la plata se extrae de las menas de plata calcinando la mena en un horno para convertir los sulfuros en sulfatos y luego precipitar químicamente la plata metálica. Hay varios procesos metalúrgicos para extraer la plata de las menas de otros metales.





En el proceso de amalgamación, se añade mercurio líquido a la mena triturada, y se forma una amalgama de plata. Después de extraer la amalgama de la mena, se elimina el mercurio por destilación y queda la plata metálica.

En los métodos de lixiviación, se disuelve la plata en una disolución de una sal (normalmente cianuro de sodio) y después se precipita la plata poniendo la disolución en contacto con zinc o aluminio.

La plata impura obtenida en los procesos metalúrgicos se refina por métodos electrolíticos o por copelación, un proceso que elimina las impurezas por evaporación o absorción.

Tabla 1.1 Producción de Plata (metal)

País	Producción Mineral 2002* (ton de metal contenido)	Demanda Máxima 2003** (ton)
México	2325	
Perú	1667	
E.E.U.U	1480	4898
Rusia / CEI	1100	
Australia	1045	
Chile	983	
Polonia	915	
Canadá	775	
Bolivia	352	
Marruecos	333	
India		4200
Japón		3730
Europa		6295
Total Mundial	13233.5	

* Principales países exportadores: México, Perú, Canadá

** Principales países importadores: Unión Europea, EEUU, Japón, Tailandia, India, Hong Kong

1.5 Aplicaciones

El uso de la plata en joyería, servicios de mesa y acuñación de monedas es muy conocido. Normalmente se alea el metal con pequeñas cantidades de otros metales para hacerlo más duro y resistente. La plata fina para las cuberterías y otros objetos contiene un 92.5% de plata y un 7.5% de cobre.





La plata se usa para recubrir las superficies de vidrio de los espejos, por medio de la vaporización del metal o la precipitación de una disolución. Sin embargo, el aluminio ha sustituido prácticamente a la plata en esta aplicación. La plata también se utiliza con frecuencia en los sistemas de circuitos eléctricos y electrónicos.



1.4 Tetera de Plata

Los halogenuros de plata (bromuro de plata, cloruro de plata y yoduro de plata) que se oscurecen al exponerlos a la luz, se utilizan en emulsiones para placas, película y papel fotográficos.

Estas sales son solubles en tiosulfato de sodio, que es el compuesto utilizado en el proceso de fijación fotográfica.

Tabla 1.2 Aplicaciones de la Plata (metal)

Mundo Occidental (2002)	Distribución (%)
Fotografía	50.0
Electricidad y Electrónica	26.8
Joyería	11.0
Monedas y Medallas	6.0
Soldadura	4.0
Otros (odontología, ...)	2.8





1.6 Aleaciones Base Plata

La aleación es una mezcla sólida o líquida de dos o más metales producida por la fusión de sus componentes, adquiriendo propiedades que son muy diferentes a la de los metales iniciales. El fin de la aleación es mejorar la utilidad específica del componente primario sin degradarlo.

La plata en la aleación aumenta la resistencia y dentro de las composiciones prácticas, las aleaciones que contiene cantidades más elevadas de plata tienden a mostrar una mayor capacidad de reacción que las de menor contenido. El estaño reduce la dureza. El cobre endurece y aumenta la resistencia. El zinc es un desoxidante y da plasticidad a la aleación.

Debido a sus características técnicas, las aleaciones de plata se utilizan en todas las aplicaciones industriales que precisen uniones de alta resistencia entre los distintos metales. Estas aleaciones son aptas para todos los metales habituales, exceptuando al aluminio y sus aleaciones.

Al ser un metal noble, la plata asegura:

- Excelente fluidez con baja tensión superficial que garantiza la total penetración del metal en los espacios entre los elementos metálicos que deben unirse, asegurando soldaduras fuertes seguras.
- Una muy alta resistencia a la corrosión que garantiza una defensa eficaz contra el ataque de agentes ambientales, asegurando soldaduras duraderas.
- Resistencia mecánica muy alta que garantiza una total elasticidad de las soldaduras sometidas a esfuerzos de torsión y tracción.





Los usos más comunes de esta aleación son como metal de relleno para soldaduras de aleaciones de cobren níquel y cobalto, en herramientas de acero, aceros inoxidable y metales preciosos.

El esfuerzo a la tensión (rango aproximado), es de 280 a 410 Mpa (40 a 60 Ksi). El esfuerzo de las aleaciones de soldadura de plata declina rápidamente cuando la temperatura es elevada. Por ejemplo en la aleación con una composición de 50Ag-15.5Cu-16.5Zn-18Cd, a una temperatura de 220°C (400°F), el esfuerzo a la tensión disminuye de 20 a 30 % en corto tiempo y del 50 % a 280°C (500°F). Las aleaciones que contienen 5% o menos de Zn y Cd tienen mejores esfuerzos a temperaturas elevadas que las altas cantidades en Zn y Cd.

La conductividad eléctrica de las aleaciones de plata para soldadura varía de 10 a 80% IACS (International Annealed Cooper Standard). Las aleaciones con alto contenido de plata y bajo contenido de zinc tiene la más alta conductividad. El eutéctico de 72Ag-28Cu tiene una conductividad de aproximadamente 77% IACS. A las aleaciones de alto contenido de plata y bajo zinc, Ag-Cu-Zn, también se les tiene un uso en los contactos eléctricos.

La resistencia de la corrosión de aleaciones para soldadura base plata es mejor que las demás aleaciones base de metales no ferrosos con los cuales son usados.

Las aleaciones para soldadura base plata son maleables y dúctiles y pueden ser fabricadas en lámina y alambre con 50% o grandes reducciones en el recocido.





1.7 Soldadura tipo “Brazing”

Brazing es el proceso en el que dos metales se unen con el uso de calor y un material de aporte que se funde a una temperatura por encima de los 427 °C (800 °F) pero por debajo del punto de fusión de los metales bases a ser soldados.

Brazing es probablemente el método más versátil para unir metales hoy en día, por un sin número de razones. Las uniones con brazing son fuertes, en metales no ferríticos y aceros, la fuerza tensil de una soldadura, apropiadamente hecha, muchas veces supera la de los metales bases, de hecho, en acero inoxidable, es posible desarrollar una soldadura con una fuerza tensil de 130.000 psi.

Las soldaduras con brazing son dúctiles, considerablemente fáciles y rápidas de hacer y cuando son hechas apropiadamente, prácticamente no hay necesidad de usar esmeril, rellenar o usar cualquier acabado mecánico después que la soldadura es completada.

Brazing es ejecutado relativamente a bajas temperaturas, reduciendo la posibilidad de deformaciones, sobrecalentamientos, o diluir de los metales a ser soldados, además, es económico y altamente adaptable a métodos de automatización.

Brazing suelda los metales creando una unión metalúrgica entre el metal de aporte y la superficie de los dos metales a ser soldados, el principio por el cual el material de aporte es conducido por las hendiduras y cavidades de la junta para crear esta unión es conocido como acción capilar.

Tomando en cuenta que los metales bases nunca se funden, ellos retienen básicamente intactas todas sus propiedades mecánicas y físicas.





Una ventaja importante del Brazing es la facilidad con la que se pueden unir metales no similares, si los metales base no se derriten, en realidad no importa si ellos tienen diferentes puntos de fusión.

Otra ventaja de las soldaduras con brazing es su excelente apariencia, esta característica es especialmente importante en productos de consumo donde la apariencia es crítica como en la industria relacionada con los alimentos o bebidas donde los suaves acabados del brazing no se convierten en una trampa para los materiales sólidos o líquidos.

Hay muchas clases de juntas con brazing pero hay dos en particular que constituyen los procedimientos básicos en brazing, la junta de tope y la de plano.

La junta de tope da la ventaja de un espesor uniforme en la unión, la preparación de este tipo de juntas usualmente es muy simple, sin embargo, la fuerza de la soldadura de tope es limitada y dependerá, en parte, en la sección del área a soldar. La soldadura de plano da el doble de espesor en la soldadura.

En casi todas las juntas hechas con brazing el requerimiento principal es simplemente la fuerza, pero frecuentemente hay otras condiciones que se podrían considerar cuando se prepara una junta, por lo tanto se podría trabajar en un ensamble hecho con brazing que tuviera buena conductividad eléctrica así como buena capacidad de presión, la otra consideración importante es ventilar el ensamblaje para que durante el proceso de brazing el aire o los gases en expansión puedan escapar del material fundido que fluye por la junta, ventilando el ensamble también se previene que el fundente quede atrapado en la junta.





Este tipo de soldadura de aleaciones base plata, tienen tan bajas temperaturas de fusión como cuando se usa el Cu o el Zn como base, pero las aleaciones base plata son las más prácticas de hacer. Dos puntos que se deben tomar en cuenta para llevar a cabo este tipo de soldadura son:

1. Las temperaturas que se utiliza en la soldadura tipo brazing están en el rango de temperatura que causa la sensitización del acero.
2. La soldadura debe ser hecha de manera efectiva para garantizar que el límite de tiempo para el inicio de la difusión no se exceda.

El acetileno y el propano son dos de los gases más comunes usados para esta soldadura. Usa una flama ligeramente reducida y un flujo AWS tipo 3A el cual utiliza un rango de temperatura alta necesaria para el brazing (1050-1600 °F). Ambas superficies, para ser unidas deben estar limpias para obtener mejores resultados.





ASW	COMPOSICIÓN							FUSIÓN °F	LIQUIDUS °F
	Ag	Cu	Zn	Cd	Ni	Sn	Mn		
B_{Ag}-27	25	35	26.5	13.5				1125	1375
B_{Ag}-33	25	30	27.5	17.5				1125	1260
B_{Ag}-2^a	30	27	23	20				1125	1310
B_{Ag}-2	35	26	21	18				1125	1295
B_{Ag}-1	45	15	16	24				1125	1145
B_{Ag}-1^a	50	15.5	16.5	18				1160	1175
B_{Ag}-3	50	15.5	15.5	16	3			1170	1270
B_{Ag}-37	25	40	33			2		1265	1420
B_{Ag}-20	30	38	32					1250	1410
B_{Ag}-35	35	32	33					1260	1390
B_{Ag}-34	38	32	28			2		1200	1330
B_{Ag}-4	40	30	28		2			1220	1435
B_{Ag}-28	40	30	28			2		1200	1310
B_{Ag}-5	45	30	25					1225	1370
B_{Ag}-36	45	27	25			3		1195	1270
B_{Ag}-22	49	16	23		4.5		7.5	1260	1290
B_{Ag}-6	50	34	16					1250	1425
B_{Ag}-24	50	20	28		2			1220	1305
B_{Ag}-13	54	40	5		1			1325	1575
B_{Ag}-7	56	22	17			5		1145	1205
B_{Ag}-9	65	20	15					1240	1325
B_{Ag}-10	70	20	10					1275	1360
B_{Ag}-13^a	56	42			2			1420	1640
B_{Ag}-18	60	30				10		1115	1325
B_{Ag}-8	72	28						1435	1435
B_{Ag}-23	85						15	1760	1780

Tabla 1.3 Composiciones Típicas de la Soldadura Tipo “Brazing”



Capitulo



Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)



Capítulo II. Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)

2.1 Antecedentes

Un plasma es cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados.

Tradicionalmente se suele decir que hay cuatro estados de la materia: líquido, sólido, gaseoso y plasma. Este último está representado en las estrellas. (p.e. el Sol).

La generación de plasmas por gases calentados inductivamente a presiones reducidas fue explorada por Hittorf en 1884 y posteriormente por J. J. Thompson.

No fue sino hasta 1941 que G. I. Babat experimento a presión atmosférica con radiofrecuencia (RF) para generar plasmas acoplados inductivamente (ICP), teniendo como objetivo la aplicación industrial.

En 1961 T. B. Reed desarrolló una antorcha con tres tubos concéntricos de cuarzo, siendo el tubo que estaba más al centro utilizado para inyectar la muestra.

En 1964 S. Greenfield utilizando la antorcha como la de Reed ajustó el espectrómetro para leer la emisión en la punta del plasma, lo que permitió obtener mayores emisiones y una mejor relación lineal entre emisión y concentración.

Los espectrómetros de emisión atómica por acoplamiento inductivo (ICP) comerciales que utilizaban antorchas de potencia relativamente baja fueron desarrollados por el equipo comandado por V. A. Fassel en 1974.





2.1.1 Principios del Plasma Acoplado por Inducción

Esta técnica analítica está basada en la formación de un plasma de argón toroidal por radiofrecuencia que se propaga al final de una antorcha. La antorcha consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo, a través de estos fluye una corriente de argón con un flujo comprendido entre 11 y 17 L/min. El diámetro del tubo más grande es de aproximadamente de 2.5 cm. Rodeando la parte superior del tubo se encuentra una bobina de inducción refrigerada por agua, alimentada por un generador de radiofrecuencias capaz de producir una potencia de 2 KW hasta 40 MHz.

La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan entonces con el campo magnético oscilante que se produce por la bobina de inducción.

Esta interacción hace que los iones y los electrones dentro de la bobina se muevan en trayectorias anulares cerradas, el calentamiento óhmico es una consecuencia de la resistencia a este movimiento.

La temperatura del plasma así formado, es suficiente elevada como para hacer necesario el aislamiento térmico del cilindro externo de cuarzo.

Para lograr este aislamiento se hace fluir argón en forma tangencial alrededor de las paredes del tubo, el caudal de esta corriente de argón es de 5 a 15 L/min.

El flujo tangencial enfría las paredes interiores del tubo central y centra el plasma radialmente.



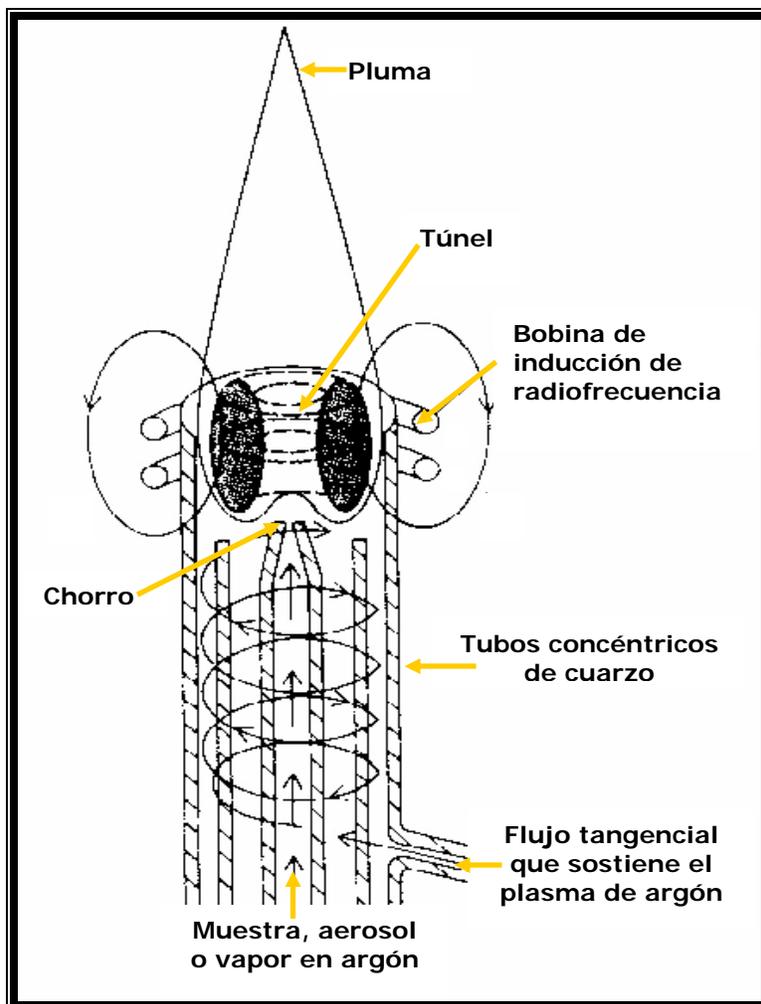


Figura 2.1 Típica Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente

2.1.2 Espectros y Aspectos del Plasma

Un plasma característico tiene un núcleo no transparente, blanco brillante y muy intenso, que termina en una cola en forma de llama. El núcleo, que se extiende algunos milímetros por encima del tubo, consiste en una emisión continua que se superpone al espectro atómico del argón.

El origen de la emisión continua proviene aparentemente de la recombinación de los electrones de argón y otros iones. En la zona situada entre 10 y 30 mm por encima del núcleo, la emisión continua se desvanece y el plasma es ópticamente transparente.





Las observaciones espectrales por lo general se hacen a una altura a 20mm por encima de la bobina de inducción.

En esta zona la radiación de fondo esta claramente libre de las líneas de argón y resulta adecuada para el análisis. La mayoría de las líneas más sensibles de los analitos en esta zona del plasma proviene de los iones como Ca^{2+} , Cd^+ , Cr^{2+} y Mn^{2+} .

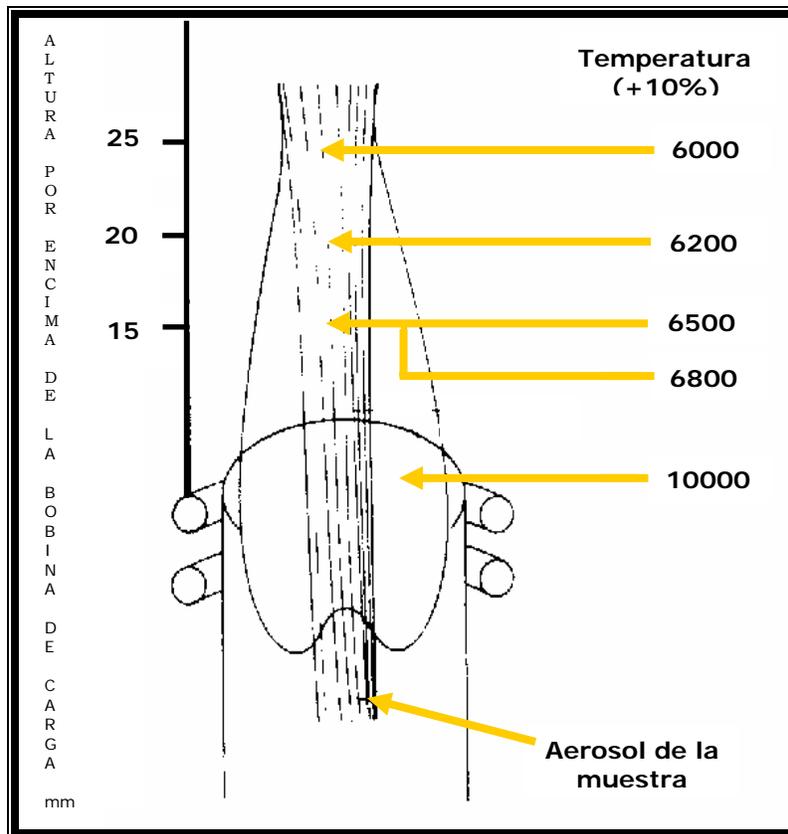


Figura 2.2 Temperatura en una Fuente Característica del ICP





En términos generales la espectroscopia de emisión atómica de ICP se basa en tres principios fundamentales:

- **Los iones y átomos de todos los elementos pueden emitir luz:** Esta emisión de luz es la característica a medir directamente en las muestras. La emisión es producida cuando los iones y átomos absorben energía calorífica del plasma, luego son excitados a niveles de energía superiores y cuando regresan a su estado basal o a un estado intermedio emiten la energía en forma de luz.
- **La luz emitida es de una longitud de onda característica para cada elemento:** Puesto que los iones y átomos de los elementos emiten a diferentes longitudes de onda, podemos hacer análisis cualitativos y saber que elementos están presentes en una muestra.
- **La intensidad de la luz emitida es directamente proporcional a la concentración del elemento dentro de la muestra:** Este principio es conocido como la ley de Lambert y Beer. Esto nos permite hacer análisis cuantitativos, ya que se construye una gráfica de emisión contra concentración mediante la obtención de la emisión de estándares de concentración conocida. Se analiza la muestra problema y la emisión obtenida se interpola en la gráfica de calibración. Debido a esto, la espectrometría de emisión no es una técnica absoluta, sino que es una técnica comparativa.

Aunque los espectrómetros de emisión atómica de ICP pueden trabajar con 27.12 o 40.68 MHz de radiofrecuencia, tener fibras ópticas o espejos en su óptica, tener nebulizadores de flujo cruzado o concéntrico de vidrio, estar más automatizados que otros, etc., todos están diseñados en base a estos tres principios.





2.2 Descripción del Equipo

El arreglo típico de un Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente consiste de:

- Sistema de introducción de la muestra
- Antorcha del plasma
- Fuente de radiofrecuencia
- Espectrómetro óptico
- Detectores y electrónica asociada
- Computadora (control del equipo, colección y análisis de datos)

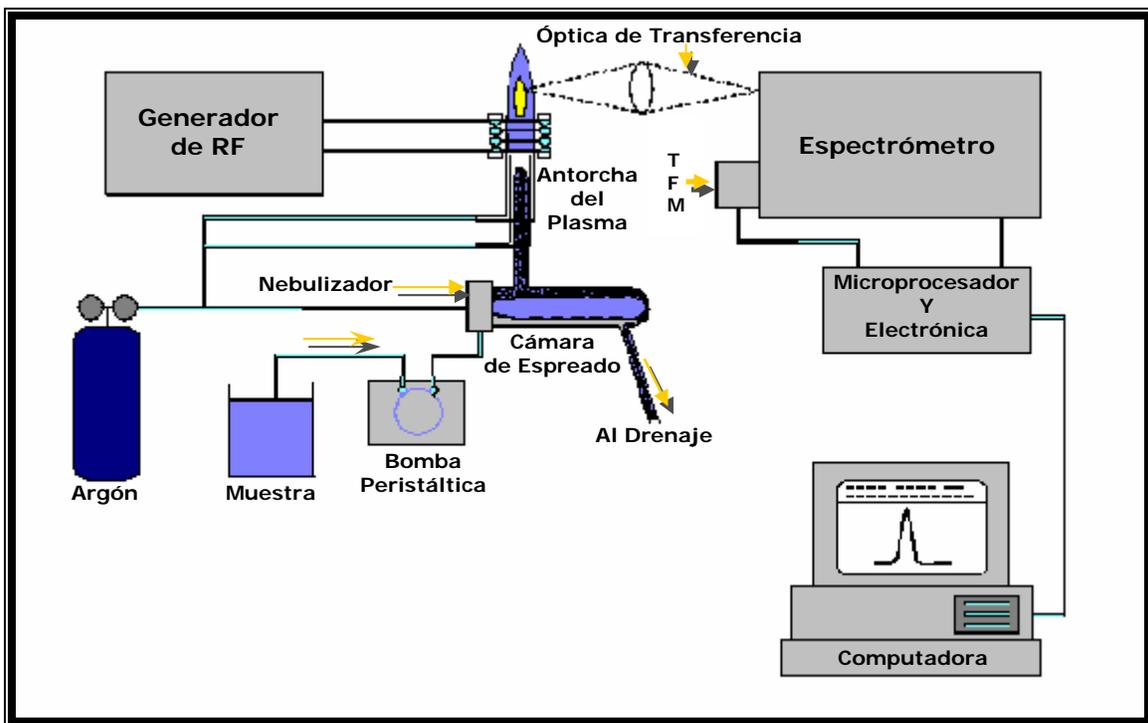


Figura 2.3 Arreglo Típico de un Espectrómetro de Emisión Atómica-ICP





2.2.1 Sistema de Introducción de la Muestra

Generalmente la muestra líquida **(A)** se bombea a un nebulizador de argón **(B)** la convierte en un aerosol fino **(C)**. Después pasa a través de una cámara de esperado donde se eliminan las gotas grandes, las cuales van al drenaje, y las gotas pequeñas **(D)** entran al plasma a través del tubo inyector de la antorcha **(E)**.

(dada la importancia y los detalles que involucra, más adelante se tocara este tema más ampliamente)

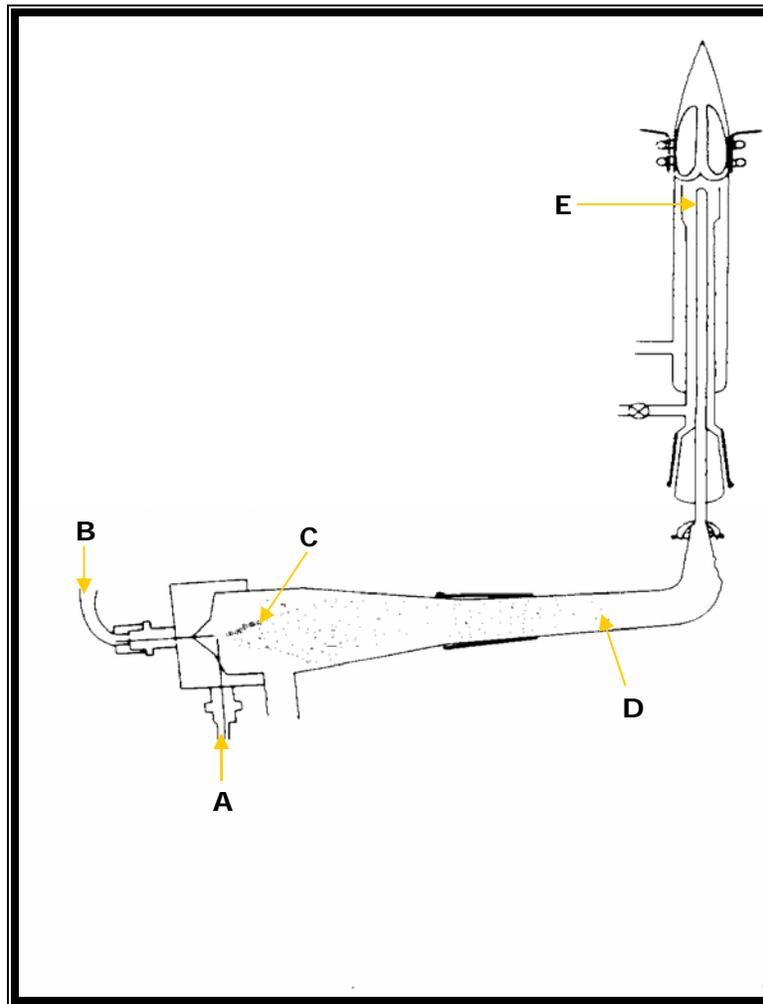


Figura 2.4 Sistema de Introducción de la Muestra





2.2.2 Antorcha del Plasma

El plasma se forma en una antorcha que consiste de tres tubos de cuarzo concéntricos. La corriente principal de argón (el gas del plasma) se introduce tangencialmente entre los tubos intermedio y exterior. Esto limita al plasma y evita que se sobrecaliente la antorcha. El plasma se inicia por la descarga rápida de una chispa dentro de la corriente principal de argón.

Las antorchas se construyen con un alto grado de exactitud usando cuarzo de gran calidad, siendo una parte principal para la estabilidad y formación del plasma, estas pueden ser desmontables o no. En el primer caso, supone ventajas para sustituir componentes e introducir materiales compuestos, aunque son difícil de reconstruir. Generalmente las antorchas son parcialmente desmontables.

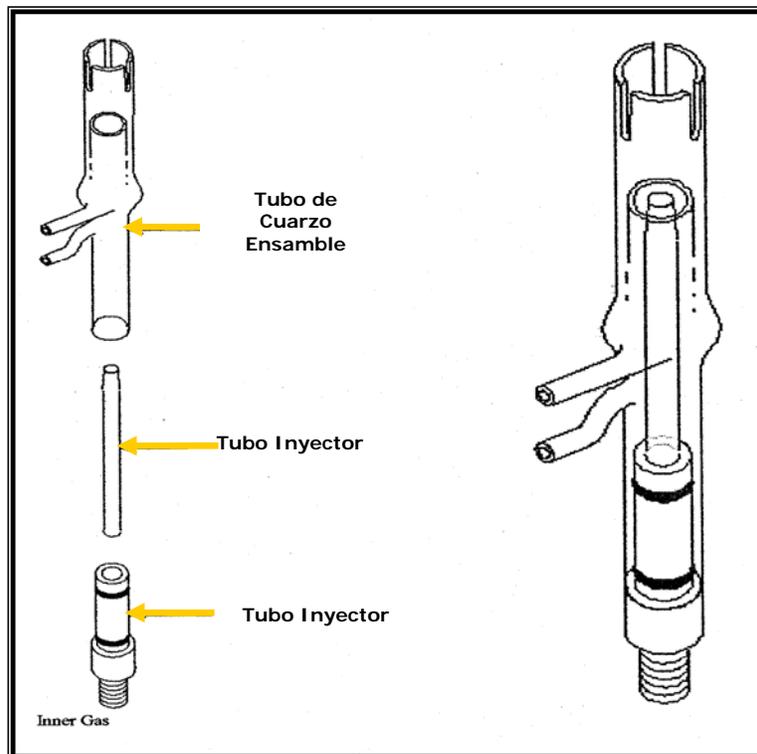


Figura 2.5 Antorcha Desmontable (a) Expandida, (b) Ensamblada





Los tubos de cuarzo son los que se utilizan con mayor frecuencia en las antorchas ya que resisten varios cientos de grados de temperatura, resisten el ataque químico y altos niveles de radiación electromagnética a longitudes de onda que se extienden en la región del ultravioleta. Estas condiciones causan cambios físicos y químicos en el cuarzo, por lo que con el tiempo se degrada, siendo necesaria su sustitución, y ya no solamente su limpieza. Por ello quizás la necesidad de utilizar antorchas desmontables.

2.2.3 Fuente de Radiofrecuencia

La función de la fuente de radiofrecuencia (RF) es suministrar corriente alterna de una frecuencia deseada a la bobina de inducción, la cual se usa para formar y sostener al plasma acoplado inductivamente. El circuito básico de la fuente de RF es muy sencillo y consta de un capacitor y un inductor configurados en serie o en paralelo. A esto se le llama el “circuito tanque” y se sintoniza para resonar a la frecuencia de operación deseada.

2.2.4 Espectrómetro Óptico

La óptica tiene como función el separar la línea analítica de interés de otras líneas de emisión que han sido generadas en el plasma para posteriormente dirigir esta línea hacia el detector. El rango de longitud de onda que se maneja por lo general en los instrumentos va de 180 a 900 nm pero la mayoría de las líneas analíticas se encuentran en el rango de 180 a 500 nm.

En la espectrometría óptica, los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso denominado atomización. De esta manera se mide la emisión de las especies atómicas en el vapor.





Los espectrómetros de ICP pueden ser **multicanal** si pueden detectar y medir muchas líneas al mismo tiempo o **secuenciales** si lo hacen línea por línea.

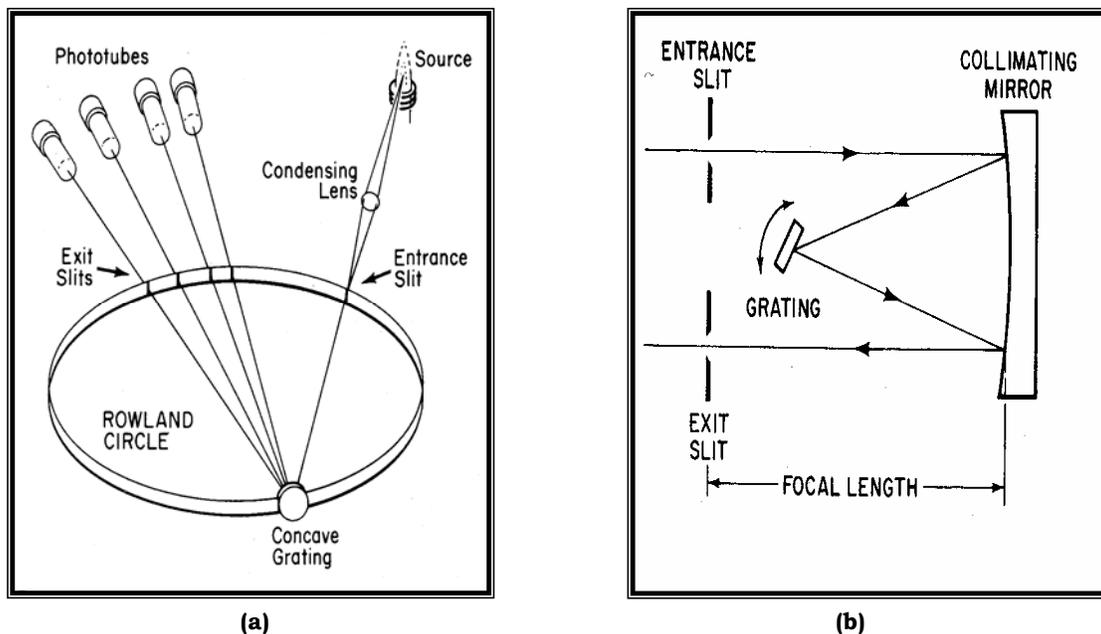


Figura 2.6 Espectrómetros (a) Simultaneo, (b) Secuencial

2.2.5 Detectores y Electrónica Asociada

En la actualidad los detectores más utilizados en espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP) son los tubos fotomultiplicadores ya que tienen una sensibilidad fotométrica extremadamente alta y la corriente oscura (la que se genera cuando el instrumento esta en la oscuridad total), es muy baja. La corriente útil máxima es de alrededor de 100 millones de veces la corriente oscura.

Los **detectores multicanal** se diseñan para medir simultáneamente las intensidades de las líneas de emisión de un gran número de elementos (a veces tantos como 50 o 60). Cuando se han de determinar varios elementos, es evidente que el tiempo de excitación será bastante mayor con los instrumentos secuenciales, por ello aunque estos instrumentos son más simples, resultan caros en términos de consumo de muestra y tiempo.





Algunas compañías ofrecen espectrómetros de emisión en los que se disponen numerosos fotomultiplicadores (hasta 60) detrás de rendijas fijas a lo largo del plano focal curvado de un monocromador de red cóncavo. En la Figura 2.7 se muestra esquemáticamente un instrumento característico. En este caso, la rendija de entrada, las rendijas de salida y la superficie de la red se localizan a lo largo de la circunferencia de un círculo de Rowland, cuya curvatura corresponde a la curva focal de la red cóncava. La radiación que proviene de las distintas rendijas fijas se refleja mediante espejos (dos de los cuales se indican) hacia los tubos fotomultiplicadores. Las rendijas vienen fijadas por el fabricante para transmitir las líneas de los elementos elegidos por el usuario. En este instrumento es relativamente económico el cambio de la distribución de las líneas para adaptar nuevos elementos o eliminar otros.

Las señales de los distintos tubos fotomultiplicadores se recogen mediante circuitos condensador/resistor para su integración; a continuación los voltajes de salida se digitalizan, se transforman en concentraciones, se almacenan y se muestran. La rendija de entrada se puede mover tangencialmente al círculo de Rowland mediante un motor de pasos. Este dispositivo permite el barrido a través de los picos, y proporciona información para las correcciones del fondo.

Espectrómetros como el que ilustra la Figura 2.7 se han utilizado tanto con fuentes de plasma como de arco y chispa. Estos instrumentos son a menudo ideales para los análisis de rutina rápidos. Por ejemplo en la fabricación de aleaciones, se puede completar la determinación cuantitativa de 20 elementos o más a los cinco minutos de recibir la muestra, de este modo, es posible un control riguroso de la composición de un producto acabado.





Los espectrómetros multicanal fotoeléctricos, además de la rapidez, presentan con frecuencia la ventaja de una buena precisión analítica. En condiciones ideales, se han obtenido reproducibilidades del orden del 1% relativo. Algunos de los instrumentos más nuevos están equipados con un segundo monocromador que permite el barrido espectral, lo que añade una versatilidad de la que adolecen los anteriores instrumentos.

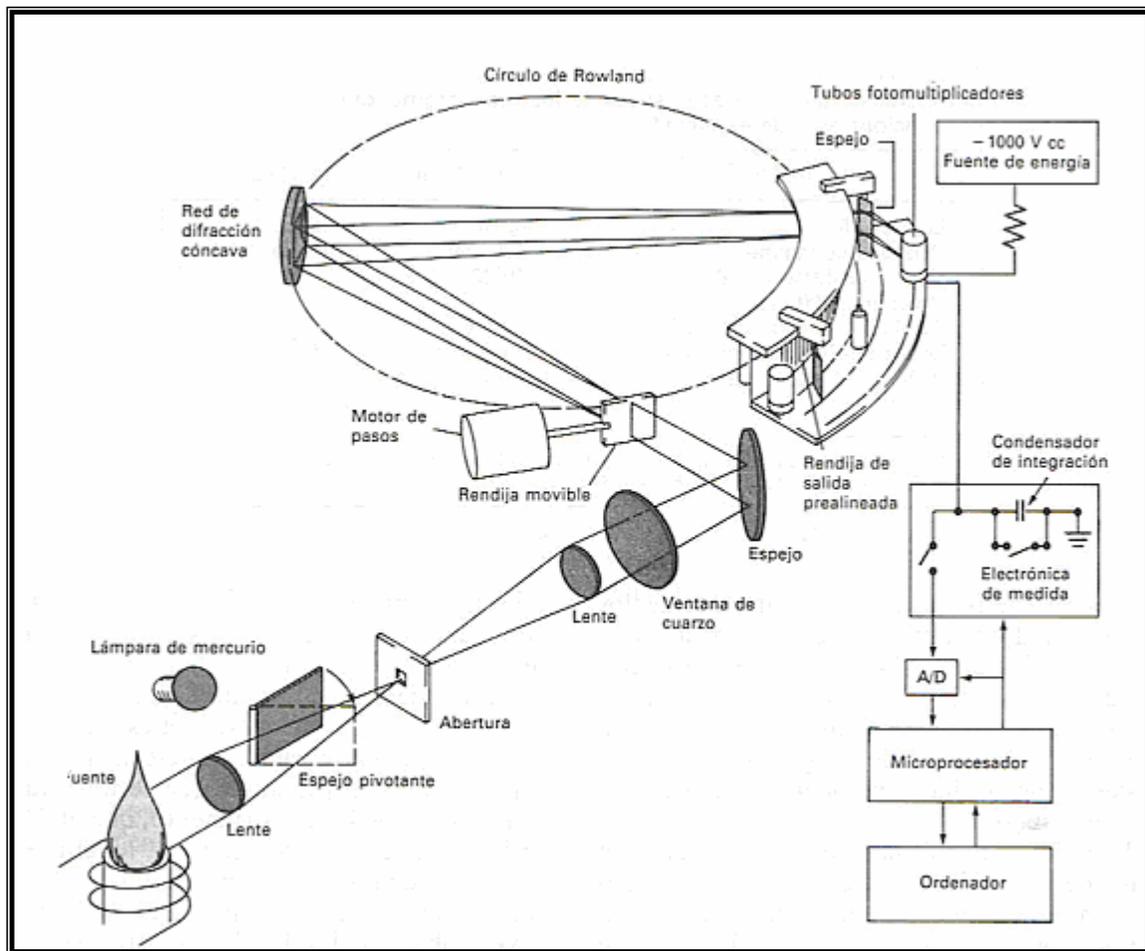


Figura 2.7 Plasma multicanal de Rowland basado en un Espectrómetro sobre un Circuito Óptico

Los **detectores de estado sólido (CCD)** tienen dos segmentos fotosensitivos, uno de los segmentos se utiliza para las mediciones analíticas y el otro para la referencia, recogiendo datos de ambos segmentos simultáneamente.





Un **CCD** (Charge-Coupled Device, "**dispositivo de cargas (eléctricas) interconectadas**") es un circuito integrado que contiene un número determinado de condensadores enlazados o acoplados. Bajo el control de un circuito interno, cada condensador puede transferir su carga eléctrica a uno o a varios de los condensadores que estén a su lado en el circuito impreso.

Los detectores CCD, al igual que las células fotovoltaicas se basan en el efecto fotoeléctrico, la conversión espontánea en algunos materiales de luz recibida en corriente eléctrica. La sensibilidad del detector CCD depende de la eficiencia cuántica del chip, la cantidad de fotones que deben incidir sobre cada detector para producir una corriente eléctrica.

Cada elemento sensible o pixel produce una pequeña corriente que es medida por circuitos de electrónica y transformada a un valor digital que puede interpretarse en una computadora.

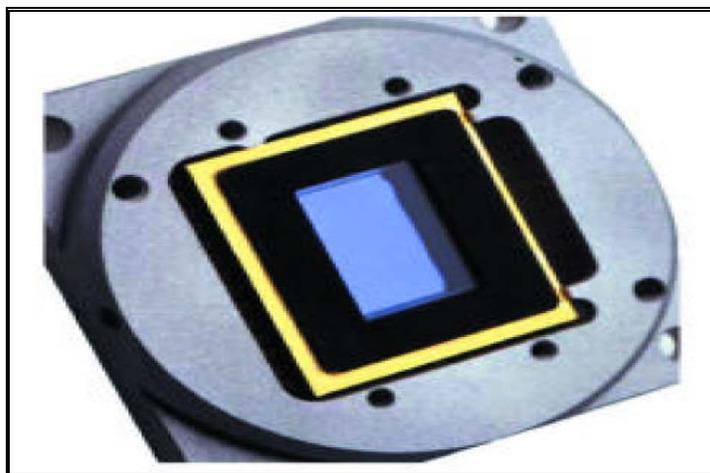


Figura 2.8 Vista del Detector CCD (El área azul es la región fotosensitiva)

El detector CCD está formado por una matriz de hoyos muy pequeños de sección cuadrada o rectangular en cuyo fondo hay un sustrato de silicio fotosensible. Cuando los fotones de luz chocan con el sustrato de silicio del CCD se liberan electrones.





Durante la exposición a la luz, los hoyos del CCD se polarizan externamente con una corriente eléctrica. Esto permite que los electrones, que tienen carga negativa, al ser liberados del sustrato por el efecto fotoeléctrico migren a la zona positiva y se acumulen allí. Al final de la exposición el número de electrones acumulados será proporcional a la cantidad de luz (señal) recibida.

El número de electrones que se pueden acumular en cada hoyo es limitado, depende del tamaño y de otras especificaciones del CCD. Al número máximo de electrones que se pueden acumular en un hoyo se le denomina capacidad de pozo completo (full-well capacity). Esta es una característica muy importante de los sensores CCD y va desde unas pocas decenas de miles de electrones hasta varios cientos de miles.

El detector CCD llega a proporcionar más de 1.1 millones de píxeles y proporciona las ventajas de una cobertura completa de las longitudes de onda y de una medición simultánea.

La cobertura completa de las longitudes de onda permite evitar las interferencias espectrales, una mayor precisión en los resultados, una corrección de fondo mejorada y una mayor productividad.

El diagrama del sistema óptico se muestra en la figura 2.9. En el dispositivo preóptico existen tres componentes directos a la luz del plasma, en la entrada de la abertura y en el policromador. Un espejo “colimador” enfoca la luz en la rejilla del Echelle, el cual dispersa la luz del policromador en las longitudes de onda que la constituyen. El prisma, entre el dispersador, separa al espectro en orden de componentes dando un arreglo bidimensional de orden y de longitudes de onda. La luz dispersada golpea el segundo espejo parabólico y es enfocado en el detector CCD.



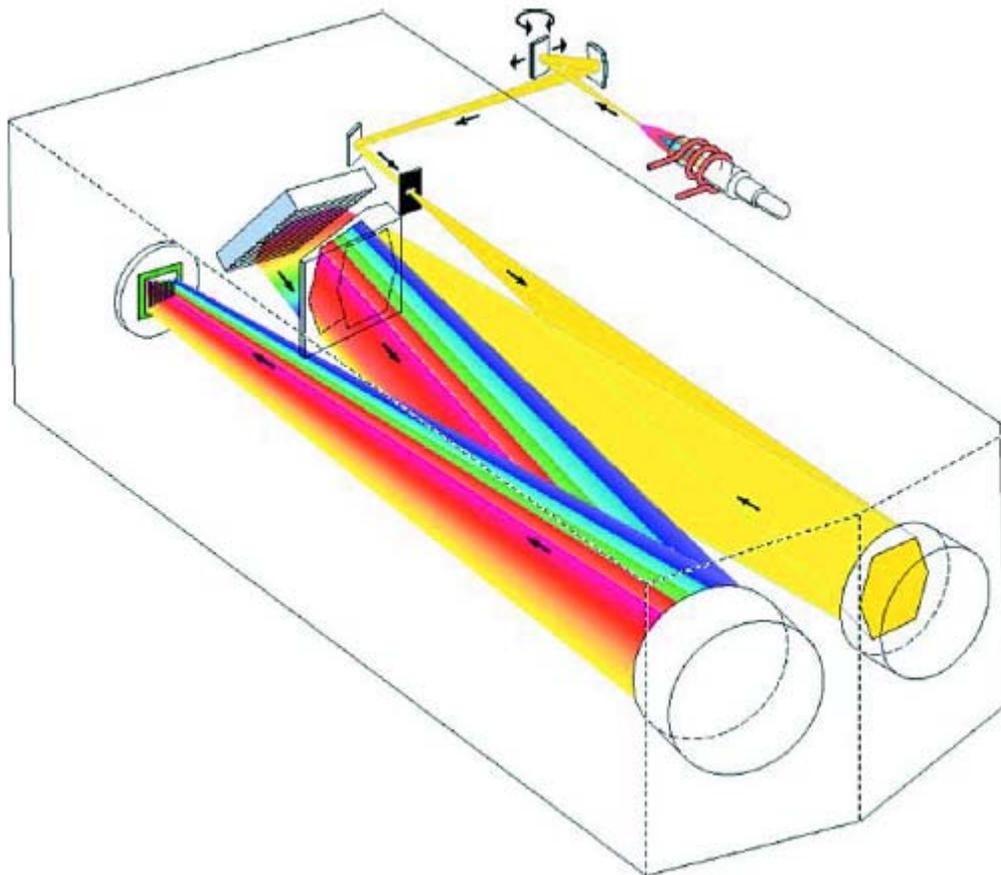


Figura 2.9 Paso del Haz de Luz en el ICP-OES

2.3 Introducción de la Muestra

La primera etapa en el análisis de cualquier muestra en ICP es su introducción en el área de excitación.

Las muestras se introducen dentro del plasma caliente por el extremo superior de los tubos mediante un flujo de argón de 0.3 a 1.5 L/min. a través del tubo de cuarzo central. La muestra puede ser un aerosol, un vapor generado térmicamente o por una chispa, o un polvo fino, con frecuencia la mayor fuente de ruido en un método de ICP se origina en la etapa de la introducción de la muestra.





El dispositivo que más se utiliza para la inyección de la muestra, tiene una construcción semejante a la de los nebulizadores que se emplean en los métodos de flama.

En la figura 2.10 se muestra uno de estos dispositivos típicos, en este caso, la muestra se nebuliza por el flujo de argón, y las finas “gotitas” que resultan se introducen dentro del plasma. También se han producido aerosoles a partir de sólidos y líquidos a partir de un nebulizador ultrasónico.

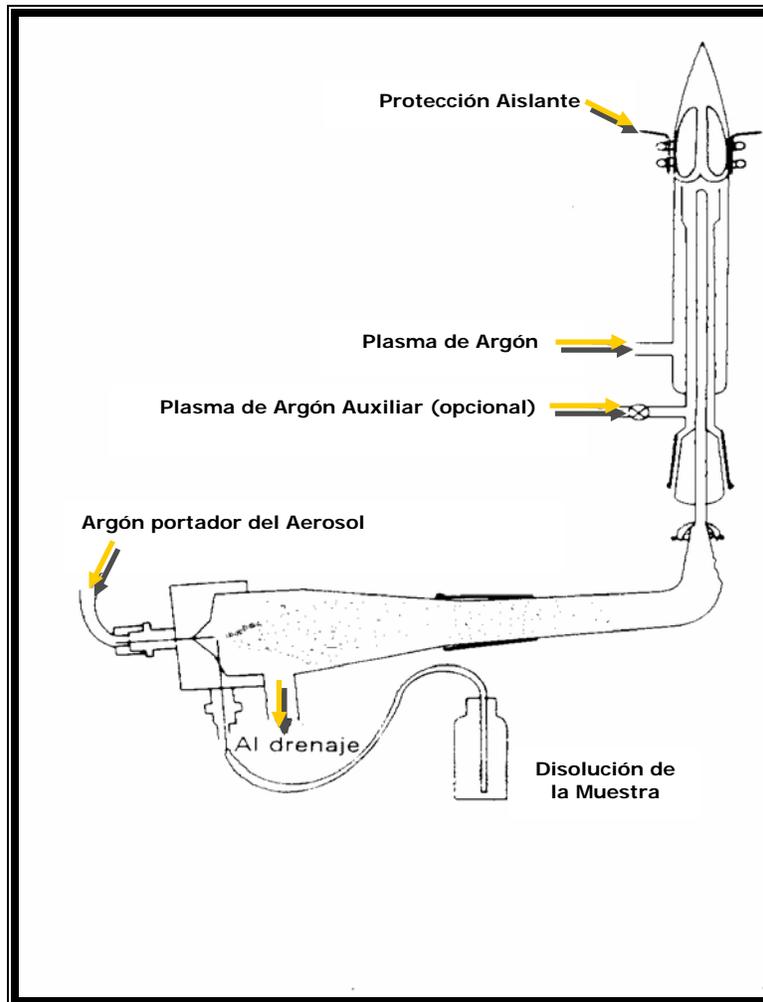


Figura 2.10 Nebulizador para la Inyección de Muestra en una Fuente de Plasma





El sistema de introducción de muestra consiste de un nebulizador y una cámara de espray. Existen diferentes opciones de nebulizador / cámara de espray, pero el criterio clave en la selección del sistema de introducción de muestra es su conveniencia para un tipo particular de muestra.

No solo las muestras de gas, líquido y sólido requieren diferentes sistemas de introducción de muestra; esto también sucede con diferentes tipos de líquidos como soluciones acuosas, soluciones con alto contenido de sales, soluciones con ácido fluorhídrico, emulsiones y solventes orgánicos.

Algunos fabricantes utilizan Ryton para fabricar la cámara de espray y el nebulizador. El Ryton es un polímero de fibra de carbono con sulfuro de polifenileno y es altamente resistente al ataque de ácidos (clorhídrico, nítrico, sulfúrico, fluorhídrico) diluidos hasta 50% y solventes orgánicos (xileno, metil isobutil cetona, tetracloruro de carbono).

Cada tipo de líquido tiene diferentes propiedades físicas como viscosidad, volatilidad y por ciento de sólidos disueltos, y por lo tanto pueden requerir sistemas de muestreo diferentes para obtener la máxima eficiencia de transporte para un análisis óptimo, así como para alcanzar la más alta precisión analítica. La función principal de un nebulizador es producir un aerosol fino a partir de un volumen de solución. El nebulizador puede ser neumático o ultrasónico (USN).

2.3.1 Nebulizadores Neumáticos

Estos nebulizadores usan un chorro de gas (generalmente argón), para romper la muestra líquida en gotas pequeñas. El aerosol resultante no es apropiado para que pase directamente al plasma, ya que contiene algunas gotas grandes. Estas gotas se remueven cuando el aerosol pasa a través de





la cámara de esparado, donde se depositan y se drenan.

La cámara de esparado también atenúa algunas de las fluctuaciones en la velocidad de generación de aerosol y en el transporte, que por otro lado contribuyen con el ruido de la señal analítica.

Para obtener una mejor precisión, las superficies internas de la cámara de esparado deben mojarse uniformemente y el drenado debe ser suave.

Algunos equipos cuentan con cámaras de esparado que tienen en su superficie partículas de arena para promover la distribución de líquido. Para drenar el líquido suavemente se puede colocar una bomba peristáltica.

En algunos nebulizadores neumáticos (como los utilizados en espectroscopia de absorción atómica), la caída de presión creada por el chorro de gas es suficiente para permitir que el nebulizador actúe como una bomba de muestreo.

En ICP, el flujo de muestra se ve afectado por la distancia vertical entre la superficie del líquido a muestrear y el nebulizador. Este problema se resuelve colocando una bomba peristáltica, la cual proporciona un flujo constante.

Se debe tener cuidado en las pulsaciones del flujo que son producidas por la bomba y que provocan fluctuaciones en la señal y, consecuentemente, pérdida en la señal analítica. Se pueden minimizar las pulsaciones ajustando cuidadosamente la presión de la barra que oprime a la manguera de muestreo contra los rodillos (la presión deberá ser ligeramente más alta que la mínima requerida para bombear).





La bomba deberá girar a una velocidad relativamente alta para que pueda dar una velocidad de toma de muestra apropiada al nebulizador.

Una velocidad apropiada es aquella que proporcione una señal analítica por lo menos tan estable como la obtenida por el nebulizador cuando actúa como su propia bomba. Las velocidades típicas de bombeo van de 1 a 3 ml/min.

Las mangueras de la bomba peristáltica se aplastan con el uso, lo que provoca que disminuya el flujo de muestra y también, en consecuencia, la emisión y la precisión. Las mangueras deben reemplazarse cuando se notan estos cambios. Para que la manguera tenga un tiempo de vida mayor, se deberá evitar dejarla enganchada a la bomba cuando esta no se utilice.

Los nebulizadores neumáticos para espectroscopia de ICP se pueden dividir en varias categorías, siendo las más importantes: concéntrico, de flujo cruzado y V-Groove. Cada una de estas categorías contiene versiones diferentes del diseño básico.

A continuación se describen las características de los nebulizadores genéricos.

2.3.1.1 Nebulizadores Concéntricos de Vidrio

El más representativo es el nebulizador concéntrico de vidrio de una pieza, Se utiliza para contenidos en sales limitado y para aplicaciones que requieren un flujo de gas bajo, la mayoría de los nebulizadores concéntricos actúan por sí solos ya que la solución es arrastrada por la presión generada cuando el gas nebulizador pasa a través del orificio.



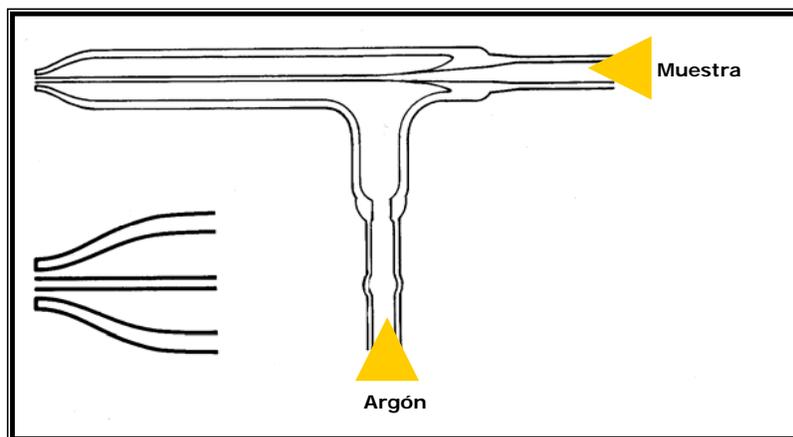


Figura 2.11 Nebulizador Concéntrico de Vidrio

El modo de operar de la mayoría de los nebulizadores de flujo concéntrico es denominado "free running". La viscosidad de la solución y la distancia vertical a la cual el líquido es levantada afecta a la tasa de transferencia del líquido, por lo que un método alternativo y más común es introducir la solución al nebulizador usando una bomba peristáltica.

Esto tiene ventajas ya que se reducen los efectos de viscosidad, limita el aire que puede introducirse y reduce los riesgos de que el plasma se haga inestable.

La adquisición del líquido puede variar. La tasa de flujo del gas y la velocidad de bombeo puede incrementarse entre muestras para reducir el tiempo de desalojo entre dichas muestras.

La principal desventaja de utilizar bomba peristáltica es que puede contribuir a empeorar la precisión. Para alcanzar la tasa de flujo requerido es necesario un tubo de calibre pequeño y rotación rápida de los rodillos. Lo primero reduce el tamaño de los pulsos de líquidos sucesivos, y se necesita una alta velocidad de bombeo para tomar la muestra requerida.





En 1879 g. L. Gouy utilizó un nebulizador concéntrico de vidrio en sus estudios de flamas coloridas. J. E. Meinhard desarrollo en 1974 un dispositivo similar para ICP.

Este nebulizador concéntrico de vidrio ha sido ampliamente aceptado en todo el mundo como uno de los más útiles de propósito general para análisis espectrométricos por ICP y es manufacturado por J. E. Meinhard Associates Inc. Of California.

Existen otros especialistas en material de vidrio que fabrican nebulizadores similares al de Meinhard. En base a los estudios sobre el comportamiento de los nebulizadores concéntricos de vidrio, el diseño de estos se ha ido refinando con el paso de los años. El diseño más importante es el nebulizador tipo C (1978) que, comparado con el tipo A original, produce una caída de presión mayor para un mismo flujo de argón y una señal analítica más estable.

Más recientemente (1988), J. E. Meinhard Associates introdujo el nebulizador tipo K, diseño para operar a flujos de gas más bajos.

Es muy importante seleccionar un nebulizador que cumpla con los requerimientos de la antorcha y de la cámara de esparido, para poder aspirar a resultados satisfactorios.

Los nebulizadores concéntricos de vidrio están diseñados para operar a presiones que produzcan un flujo de argón de 1 L/min (0.7 L/min para el tipo K). Si se reemplaza un nebulizador con otro de características muy diferentes se deben optimizar de nuevo la velocidad de bombeo de la muestra, la presión del gas y la altura de la vista.

El capilar central en un nebulizador concéntrico de vidrio se puede bloquear con partículas de material o fibras que pueden estar presentes en





la muestra. Se debe tener cuidado para prevenir que tal material entre al nebulizador. Una posibilidad es filtrar la muestra, otra colocar un capilar “guardia” en la entrada de muestra del nebulizador.

El guardia es simplemente un capilar corto de plástico, el cual tiene un diámetro interno menor que el capilar del nebulizador.

Cualquier material extraño será atrapado en el “guardia” y este puede ser descartado y reemplazado. Obviamente, en caso de bloqueo en el nebulizador o en el “guardia”, el resultado obtenido será erróneo. El arreglo con “guardia” únicamente permite corregir más fácilmente el problema.

Si se bloquea el capilar del nebulizador, se debe tener mucho cuidado para remover la obstrucción sin dañar al capilar, el cual es muy delicado. Una técnica recomendada consiste en aplicar vacío por donde entra la muestra y aspirar agua por el otro extremo.

Otro procedimiento consiste en hacer pasar un flujo de argón más alto por el nebulizador, solo si la obstrucción es pequeña. También se puede disolver el material con ácido, si se reconoce la naturaleza del material que bloquea al capilar. Como último recurso se puede utilizar un alambre fino introduciéndolo por la parte más estrecha del nebulizador.

Si el bloqueo ocurre en el tubo anular del nebulizador (lo cual es muy raro), se puede aplicar vacío en la entrada del argón, introduciendo la punta del mismo en agua. Otra técnica utilizada consiste en aplicar gas por la punta del nebulizador.

2.3.1.2 Nebulizador de Flujo Cruzado

Estos son menos susceptibles al bloqueo, aunque también puede ocurrir. Los nebulizadores de flujo cruzado han sido utilizados en espectroscopia de ICP desde los trabajos del grupo de Fassel en Iowa State University a comienzos de los años 70’s.





El nebulizador de flujo cruzado consiste esencialmente de un chorro de gas que pasa a una velocidad elevada a través de un tubo estrecho, al final del cual se suministra el líquido al nebulizar.

El flujo de gas a la salida del tubo crea una región de baja presión, y la presión atmosférica empuja al líquido hacia el chorro de gas, donde se rompe en gotas pequeñas.

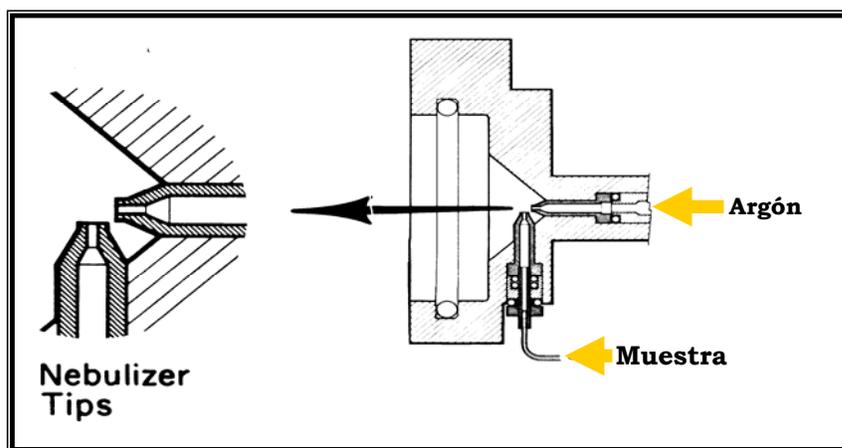


Figura 2.12 Nebulizador de Flujo Cruzado

Los nebulizadores fueron desarrollados para espectrometría de flama antes de la segunda guerra mundial, pero hoy en día han sido desplazados en ese campo por los nebulizadores concéntricos.

El diseño de flujo cruzado fue adaptado de manera relativamente fácil a los requerimientos de flujo bajo de gas para ICP, lo que condujo a un uso muy difundido de nebulizadores de este tipo en espectrometría de ICP y se han desarrollado muchas versiones diferentes. El funcionamiento de un nebulizador de flujo cruzado depende fundamentalmente de la alineación del chorro de gas y del tubo de líquido. Si es correcta esta alineación, la sensibilidad y la precisión que se alcanza con los nebulizadores de flujo cruzado son por lo general un poco diferentes a las obtenidas con otros nebulizadores neumáticos.





Existen dos tipos de nebulizadores de flujo cruzado: el variable y el fijo.

2.3.1.2.1 Nebulizadores Variables

En este tipo de nebulizador los dos tubos deben ser alineados por el operador.

El camino más fácil para encontrar la posición correcta es quitar el nebulizador de la cámara de esparido y de la bomba de muestra, luego se ajustan los tubos hasta que el tubo entra al nebulizador por caída de presión creada por el flujo de gas, y finalmente se hace el ajuste fino para lograr un chorro uniforme y denso de gotas pequeñas.

Con la práctica este ajuste no es difícil, pero la cuestión es saber que tanto se mantiene la alineación con el equipo ya en operación. Cualquier desviación, por pequeña que sea, en la alineación de los tubos del nebulizador resultará en una desviación severa en la señal analítica.

2.3.1.2.2 Nebulizadores Fijos

Están alineados de fábrica y por su construcción rígida mantienen la alineación.

2.3.1.3 Nebulizadores V-Groove

En estos nebulizadores la muestra líquida fluye en un surco o canal en forma de V, donde es nebulizado por un chorro de gas que sale de un orificio muy pequeño en la base del canal.



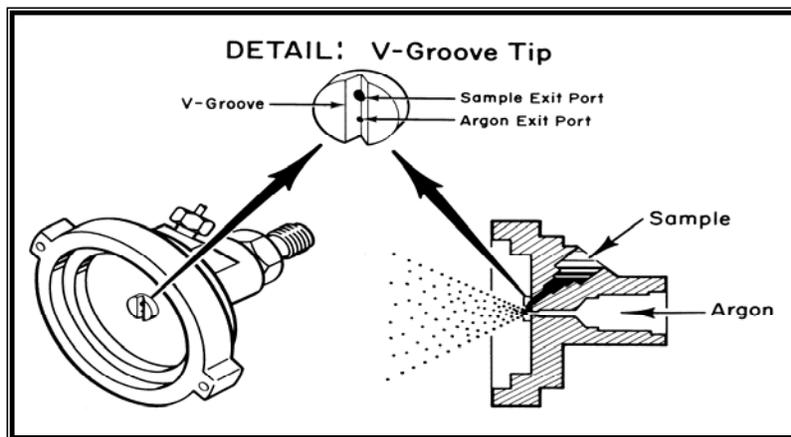


Figura 2.13 Nebulizador V-Groove

Existen actualmente en el mercado diferentes nebulizadores V-Groove que parten del mismo diseño original. Los hay de vidrio y de varios plásticos.

Los nebulizadores hechos de ciertos polímeros fluorocarbonados se pueden usar con cualquier muestra líquida, incluyendo ácido fluorhídrico, siempre y cuando la cámara de esparido y la antorcha también sean compatibles con el tipo de muestra.

Para muestras que contienen ácido fluorhídrico se recomienda usar una cámara de esparido de plástico y una antorcha con un inyector de alúmina.

Debido a que los nebulizadores V-Groove no actúan como bombas, se necesita una bomba externa para transportar la muestra al nebulizador.

Como con los otros nebulizadores neumáticos, es necesario seleccionar velocidades de bombeo apropiadas y ajustar la bomba para evitar pulsaciones en la transferencia de la muestra.





La gran ventaja del nebulizador V-Groove es que la muestra no pasa a través de conductos extremadamente pequeños. El ducto de la muestra es típicamente de alrededor de 1 mm de diámetro, por lo cual no corre el riesgo de ser bloqueado por el material no disuelto presente en las soluciones analíticas. Una ventaja adicional es que el orificio de gas se enjuaga continuamente con solución fresca, reduciendo de esta manera la posibilidad de bloqueo por depositación insoluble.

El nebulizador V-Groove es apropiado para el análisis de muestras que contengan niveles elevados de sólidos disueltos o suspendidos. Aún así, se recomienda enjuagar con solvente entre muestra y muestra y antes de apagar quitar el flujo de gas del nebulizador.

La precisión y la sensibilidad que se alcanzan con este tipo de nebulizador son similares a las obtenidas con un nebulizador concéntrico de vidrio. El nebulizador V-Groove es muy versátil y útil para análisis por ICP y no tiene partes frágiles. Su única desventaja es su costo relativamente alto.

La única parte que se debe cuidar es el orificio del gas. Si este se bloquea nunca se debe intentar quitar la obstrucción usando un alambre, ya que se corre el riesgo de aumentar el diámetro del orificio. Se debe aplicar vacío en la entrada del gas o intentar disolver con ácido al material atrapado.

2.3.1.4 Nebulizadores Babington

En 1973 Babington desarrolló este tipo de nebulizador permitiendo una película de agua a fluir sobre la superficie de la esfera. El gas fuerza a través de una apertura hacia abajo a la película produciendo un aerosol.

La característica esencial de este tipo de nebulizador es que el líquido fluye libremente sobre una apertura pequeña mejor que pasando a través de un capilar fino y esto tiene una gran tolerancia a los sólidos disueltos.



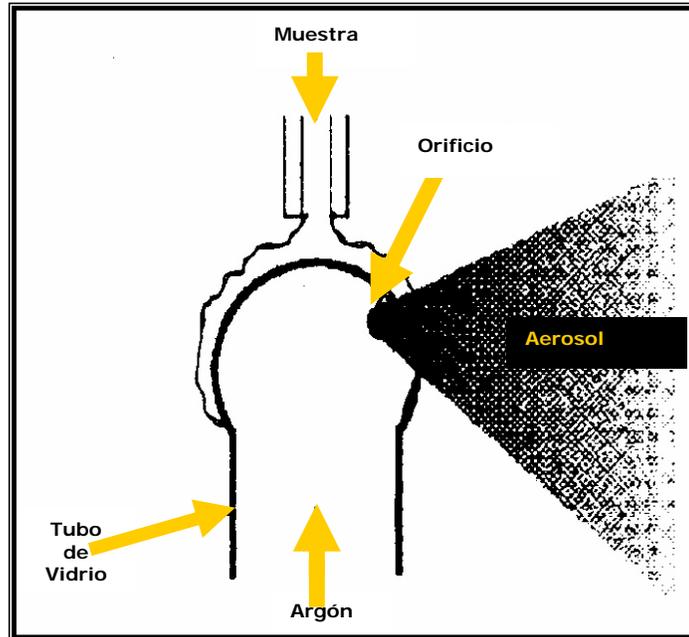


Figura 2.14 Nebulizador Babington

2.3.1.5 Nebulizador Conespray

Los nebulizadores cruzados y los concéntricos producen solamente un 1% de gotas de tamaño correcto para ser conducidas al plasma. Un diseño atractivo es el nebulizador conespray el cual produce gotas de 1 μm de diámetro como media. El diseño de este nebulizador es una modificación del Babington.

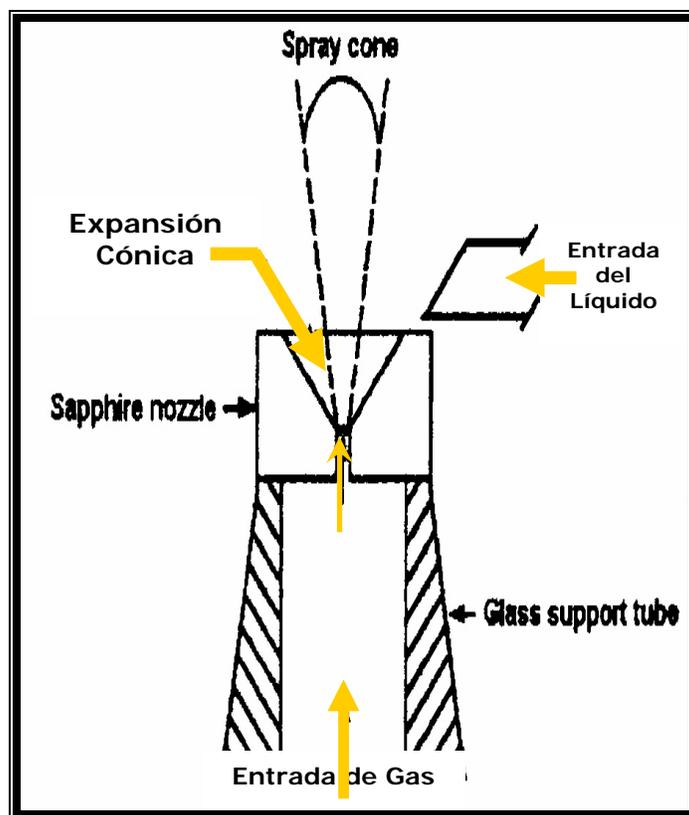


Figura 2.15 Nebulizador Conespray

2.3.2 Nebulizadores Ultrasónicos

Los nebulizadores ultrasónicos fueron usados en los primeros trabajos de espectrometría de ICP. En lugar de depender de la alta velocidad de un gas para nebulizar un líquido, los nebulizadores ultrasónicos aplican energía al líquido de un transductor piezoeléctrico manejado a frecuencias ultrasónicas.

Esto tiene la ventaja de hacer que la generación de aerosol sea independiente de la velocidad de flujo del gas que transporta el aerosol dentro del plasma, de tal suerte que los parámetros se pueden optimizar de manera independiente.

La eficiencia de la generación de aerosol típicamente es de hasta 10 veces mejor que con los nebulizadores neumáticos convencionales. En consecuencia, la sensibilidad mejora considerablemente.





Los primeros nebulizadores ultrasónicos tenían la reputación de ser un poco inestables, que los tiempos de lavado eran prolongados y que las interferencias eran peores que con los nebulizadores neumáticos. Esto frecuentemente se debía a que el proceso de desolvación introducía una etapa más, en la cual las muestras se comportaban de manera diferente a los estándares de calibración. Para solucionar este problema se desarrollaron nebulizadores más efectivos, como el juego de nebulizador y desolvador fabricado por CETAC Technologies, Inc.

A pesar de las mejoras en la sensibilidad y en los límites de detección de los nebulizadores ultrasónicos, los nebulizadores neumáticos se convirtieron en el medio más popular en la generación de aerosol para los espectrómetros de ICP-OES.

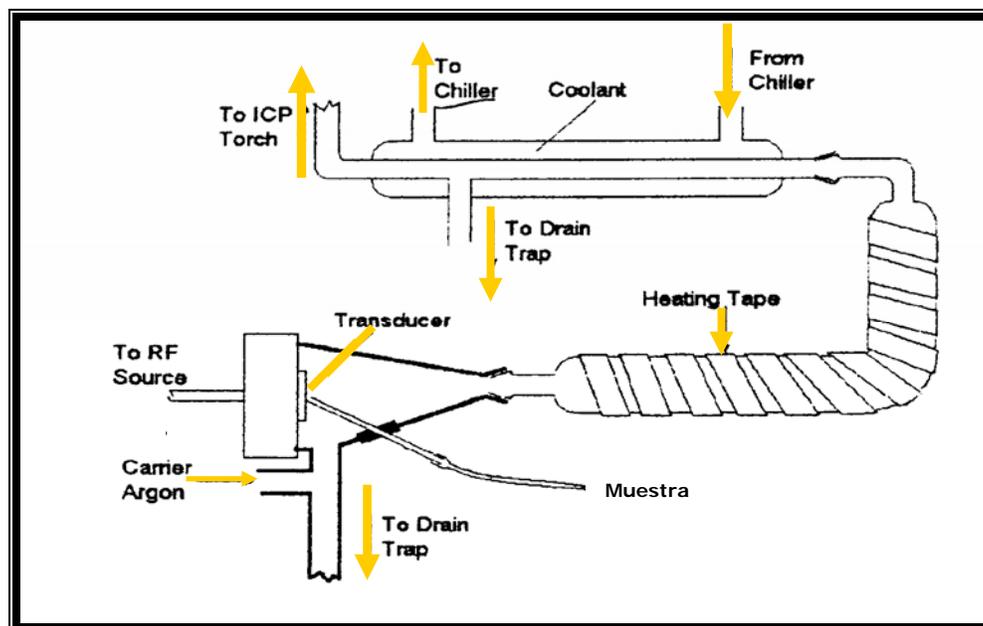


Figura 2.16 Nebulizador Ultrasónico

2.4 Cámaras de Espectro

La eficiencia del transporte del aerosol es definido como el porcentaje de la masa de solución nebulizada que actualmente llega al plasma. Para que este porcentaje sea alto es necesario que el nebulizador produzca gotas inferiores a 10 μm .





Generalmente la mayoría de los nebulizadores producen aerosoles con una amplia distribución de gotas de diámetros superiores a $100\ \mu\text{m}$. El primer objetivo de la cámara de esparado es desalojar las gotas grandes (superiores a $10\ \mu\text{m}$) del gas y desecharlas. Cuando el flujo de gas con el aerosol entra en la cámara de esparado, alcanza cambios profundos en la dirección que las gotas grandes no pueden seguir. Estas gotas chocan con las paredes y por consiguiente van al desecho.

La cámara de esparado asegura que solamente las gotas pequeñas permanezcan en suspensión en el flujo de gas que la llevarán al plasma. Con esto se pierde un 99% de muestra en solución.

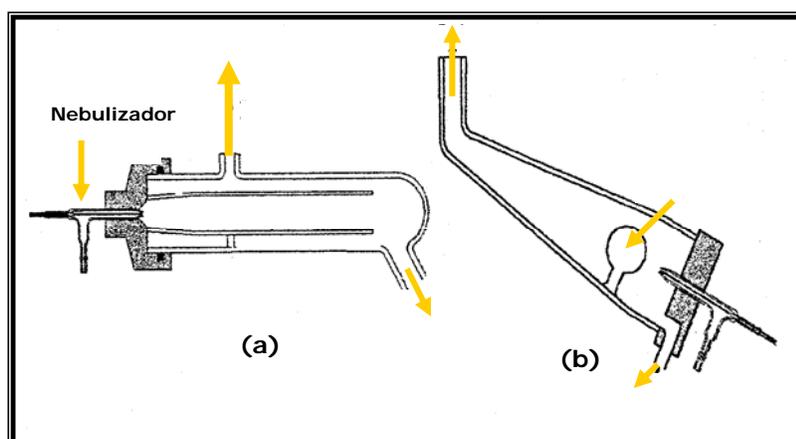


Figura 2.17 Típicas Cámaras de Esparado
(a) tipo pase doble Scott, (b) tipo pase sencillo cónico con impacto de perla

Diversos diseños han sido propuestos y evaluados. El formato más normal es el que emplea vidrio polietileno, PTFE o Ryton. El desalojo de la solución se hace mediante el bombeo que realiza una bomba peristáltica, la misma que lleva la muestra al nebulizador.



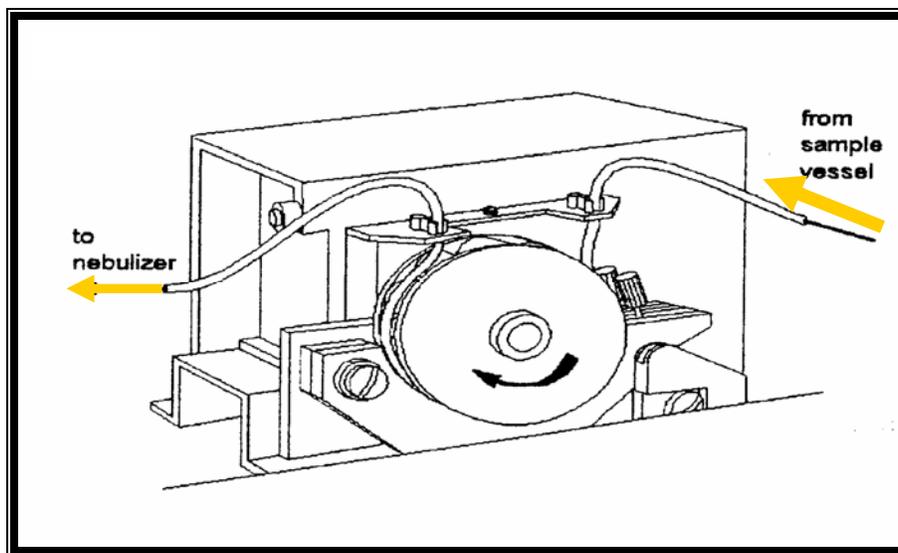


Figura 2.18 Bomba Peristáltica

Ciertos elementos son problemáticos (sobre todo los volátiles) tales como Br y Hg ya que son retenidos en el vidrio, sobre todo en la punta del inyector de la antorcha por largo tiempo incluso cuando se introduce en bajos niveles. Sin embargo, la mayoría de los elementos no presentan tales problemas y típicamente se limpian entre 60 a 180 segundos.

Durante la ejecución de un análisis es deseable que se monitoree la limpieza eligiendo un elemento concreto y determinando el tiempo donde se produce un decaimiento de la señal hasta valores de fondo aceptables. Esto es importante si un automuestreador es utilizado y el tiempo se puede programar. El aumento de la velocidad de bombeo al máximo entre muestra no mejora el tiempo del limpieza de la cámara de esparido, pero sí reducirá el tiempo de toma de la solución de limpieza o para que la siguiente muestra alcance el nebulizador.

2.5 Interferencias

A continuación se describen las interferencias que se pueden presentar en análisis espectrométricos.





2.5.1 Química

Muchas de las interferencias que se presentan en Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) no ocurren en ICP-OES. Los enlaces químicos que permanecen como tales a 3000 °C se rompen completamente a 6000 °C. La temperatura tan elevada que se alcanza en un plasma (10,000K), elimina las interferencias químicas y esta es la razón principal por la cual se alcanzan muy buenos límites de detección para los elementos refractarios.

2.5.2 Física

Las interferencias físicas causan variación en la luz emitida por la misma concentración de un elemento debido a las diferencias de matriz entre estándares y muestras. Estas diferencias pueden provocar efectos cinéticos y efectos termodinámicos.

2.5.2.1 Efectos Cinéticos

Son los relacionados con las diferencias de densidad, viscosidad o tensión superficial entre los estándares y las muestras y son de dos orígenes:

- Mientras más viscosa o densa es una solución, es más difícil de nebulizar, lo que provocará que llegue menos muestra al plasma.
- Mientras más grande es la tensión superficial de un fluido, el proceso de nebulización se hace menos eficiente y llega menos muestra al plasma. La tensión superficial es una medida de las fuerzas de atracción intermoleculares en una solución. Como regla general, mientras más polares son las moléculas en una solución más alta será su tensión superficial.

A medida que se incrementa la acidez de una solución, su fuerza iónica se incrementa y la nebulización se hace menos eficiente.





2.5.2.2 Efectos Termodinámicos

Se deben a la habilidad de las soluciones para absorber o conducir energía. Esto alterará a la temperatura del plasma.

Existen dos efectos conocidos:

- Las diferentes cantidades de electrones disponibles en átomos diferentes provocará que se absorban cantidades diferentes de energía de RF. Cuando los estándares y las muestras tienen diferentes concentraciones de átomos con muchos electrones disponibles provocará que se tenga diferencias en la temperatura y por lo tanto en la emisión de luz.
- Los átomos de elementos alcalinos se difunden hacia fuera del plasma (aire circundante y antorcha), y puesto que conducen energía de RF, provocan una fuga de energía de RF del plasma. De esta manera disminuye la temperatura de la zona analítica del plasma.

La interferencia se presentará cuando los estándares y muestras tengan concentraciones diferentes de elementos alcalinos.

Para corregir las interferencias físicas se puede utilizar la técnica conocida como “igualación de matriz” que consiste en igualar la concentración de algunos componentes (que están afectado las propiedades físicas de la solución), en estándares y muestras.

Otra técnica utilizada es la “adición de estándares” que consiste en adicionar una misma cantidad de la muestra a analizar a los estándares. Se lee la emisión para cada estándar y se hace una gráfica de emisión contra concentración.





La concentración de la muestra será el punto donde la curva corte el eje de las abscisas.

Se compara la concentración obtenida con esta técnica con la concentración obtenida sin adicionar nada a estándares y muestra.

Se obtiene el cociente, el cual podrá ser utilizado para corregir muestras de una matriz parecida y sin necesidad de aplicar de nuevo la adición de estándar.

Para corregir las interferencias de transporte también se puede utilizar la técnica de “estándar interno”, la cual consiste en adicionar la misma cantidad de un elemento a estándares y muestras.

Este elemento seleccionado no deberá presentar interferencia espectral al analito.

El instrumento corrige la concentración del analito de la muestra si detecta que la concentración del estándar interno en la muestra es diferente a la de los estándares. Al igual que la técnica de adición de estándares se puede obtener un factor de corrección para aplicarlo en muestras similares.

2.5.3 De Ionización

Debido a que el plasma contienen una gran cantidad de electrones, las interferencias de ionización prácticamente no existen. La reacción de ionización de una átomo se revierte hacia el lado del átomo en su estado basal por la presencia de electrones libres del plasma.





2.5.4 Espectral

La interferencia espectral se presenta cuando la línea analítica de interés es traslapada por alguna línea de los elementos presentes en la muestra. De esta manera se obtendrá una concentración del analito más elevada que la concentración real.

Para detectar estas interferencias se deberá observar detenidamente el espectro del elemento a la longitud de onda de interés. No se deben observar picos, encima del pico del analito.

Para corregir esta interferencia se suele cambiar a una longitud de onda donde no emita el elemento interferente.

Otra opción es identificar al interferente, medirle su concentración en la muestra e igualar esta concentración en los estándares. Luego se efectúa el análisis del analito de manera normal.

2.5.5 De Fondo (Background)

Las líneas de emisión espectrales en ICP-OES siempre están sobrepuestas a una emisión de fondo continua debida a la “corriente oscura” del detector y al espectro continuo emitido por el plasma. El nivel de radiación continua de fondo varía considerablemente con la longitud de onda, la potencia del plasma y la altura de la vista.

Se ha encontrado que los constituyentes de la muestra causan cambios en el fondo de una muestra a otra, por lo tanto, es necesario estimar la intensidad del fondo a la longitud de onda de la línea analítica y corregir la intensidad medida de esta línea para la contribución del fondo. Los cambios de fondo de una muestra a otra pueden deberse a varios factores.





Existen líneas muy anchas, con “alas” extendidas, que causan cambios en el fondo a cierta distancia, afectando significativamente a las líneas analíticas cercanas. Estos efectos son minimizados con un diseño cuidadoso de la óptica del espectrómetro y usando filtros para separar el orden.

Otros factores que contribuyen a cambios en el fondo son los espectros continuos de recombinaciones ión-electrón y espectros moleculares.

En el desarrollo de un método analítico es importantes examinar el rango de muestras típicas y elegir la técnica apropiada de corrección de fondo. Si la intensidad del fondo es prácticamente constante en el rango de la línea analítica, la corrección de fondo puede requerir la medición en un lado de la línea. Cuando la intensidad del fondo cambie a lo largo del rango de la línea analítica, se debe hacer la corrección de fondo a ambos lados de la línea.



Capítulo



Análisis de Muestras Sólidas Mediante Ablación Láser



Capítulo III. Análisis de Muestras Sólidas Mediante Ablación Láser

3.1 Antecedentes

Los láseres son fuentes muy útiles en la instrumentación analítica debido a sus elevadas intensidades, a sus estrechas anchuras de banda y a la naturaleza coherente de sus señales de salida.

Un láser es una fuente de luz coherente. Esta luz, focalizada en un área muy pequeña, concentra una gran cantidad de energía que permite la realización de trabajos muy diversos por fusión, quemado, ablación y/o calentamiento de un material. Esta tarea se realiza sin contacto con la superficie, no fuerza mecánicamente la pieza sobre la que incide y afecta sólo al área reducida donde se aplica.

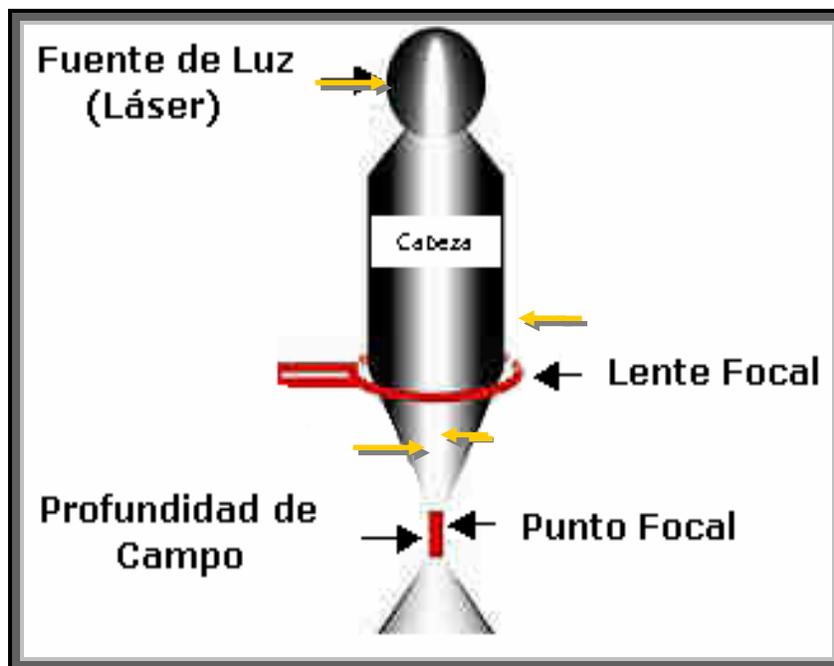


Figura 3.1 Láser





El primer láser se construyó en 1960. Desde entonces, los químicos han encontrado muchas aplicaciones útiles de estas fuentes en espectroscopia de elevada resolución, en estudios cinéticos de procesos con tiempos de vida en el intervalo de 10^{-9} – 10^{-12} s, en la detección y determinación de concentraciones extremadamente pequeñas de especies en la atmósfera, y en la inducción de reacciones isotópicamente selectivas. Además, las fuentes de láser han adquirido importancia en diversos métodos analíticos rutinarios, como la espectroscopia de absorción molecular, la espectroscopia de emisión y formando parte de los instrumentos de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.

El término Láser es un acrónimo de “light amplification by stimulated emission of radiation”. Debido a sus propiedades amplificadoras de la luz, los láseres originan haces de radiación estrechos en el espacio (unas pocas centésimas de micrómetro) y sumamente intensos.

El proceso de emisión estimulada origina un haz de luz de radiación altamente monocromático (anchos de banda de 0.01 nm o menos) y muy coherente. Debido a estas propiedades singulares, los láseres son fuentes bastante utilizadas en las regiones ultravioleta, visible e infrarroja del espectro.

Una limitación de los primeros láseres consistía en que la radiación de una fuente dada quedaba restringida a unas pocas líneas o longitudes de onda discretas. Sin embargo, hoy en día, se puede disponer de numerosos láseres con los cuales se pueden utilizar diferentes longitudes de onda a la vez; la sintonización de estas fuentes proporciona una banda estrecha de radiación para cualquier longitud de onda seleccionada dentro del intervalo de la fuente.





3.2 Componentes de los Láseres

En la figura 3.2 se representa esquemáticamente los componentes de una fuente láser característica. El corazón de este dispositivo es un medio láser. Puede ser un cristal sólido como el rubí, un semiconductor como el arseniuro de galio, una solución de un colorante orgánico, o un gas como argón o criptón.

El material láser, a menudo se activa o se bombea por medio de una radiación procedente de una fuente externa de modo que unos pocos fotones de energía adecuada desencadenen la formación de una cascada de fotones de igual energía. El bombeo también se puede realizar con una corriente eléctrica o con una descarga eléctrica. Así, los láseres de gas no suelen tener la fuente de radiación externa mostrada en la figura 3.2, en su lugar, la fuente de alimentación se conecta a un par de electrodos introducidos en una celda llenada con el gas.

En general, un láser funciona como un oscilador, o un resonador, en el sentido que a la radiación producida por el funcionamiento del láser se la obliga a pasar, muchas veces, a través del medio, en ambos sentidos, mediante un par de espejos tal como se muestra en la figura 3.2. En cada paso se generan fotones adicionales lo que da lugar a una gran amplificación. El paso repetido produce también un haz altamente paralelo ya que la radiación no paralela escapa de las caras del medio después de reflejarse unas pocas veces (ver figura 3.2).

Una de las formas más fáciles de obtener un haz láser en condiciones, es recubrir uno de los espejos con una capa suficientemente delgada de material reflectante de forma que una fracción del haz se transmita en lugar de reflejarse.



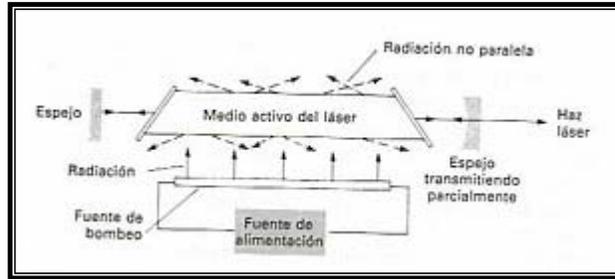


Figura 3.2 Representación Esquemática de una Fuente Láser Característica

3.3 Mecanismos de Funcionamiento del Láser

Para comprender al láser es necesario considerar los principios fundamentales de su funcionamiento así como las características que nos permiten su utilización.

3.3.1 Bombeo

El bombeo, que se necesita para el funcionamiento del láser, es un proceso en el que la especie activa de un láser se excita por medio de una descarga eléctrica, o por la exposición a una fuente radiante intensa. Durante el bombeo, se poblarán varios de los niveles electrónicos y vibracionales más altos de energía de la especie activa. En la figura 3.3a, una molécula se está promocionando a un estado de energía E''_y ; la segunda se excita al nivel vibracional E'''_y ligeramente superior. El tiempo de vida de los estados vibracionales excitados es corto, y después de 10^{-13} a 10^{-15} s, se produce una relajación al nivel vibracional más bajo [E_y en el diagrama (3a)] a la vez que se genera una cantidad indetectable de calor.

3.3.2 Emisión Espontánea

Una especie en un estado electrónico excitado puede perder total o parcialmente su exceso de energía a causa de una emisión espontánea de radiación. Este proceso se representa en los tres diagramas de la figura





3.3b. Hay que resaltar que el instante en que se produce la emisión y la trayectoria del fotón resultante varían de una a otra molécula excitada debido a que la emisión espontánea es un proceso al azar.

3.3.3 Emisión Estimulada

En la figura 3.3c se esquematiza la emisión la emisión estimulada, que es la base del comportamiento del láser. En este caso, las partículas láser excitadas son alcanzadas por fotones que poseen exactamente las mismas energías ($E_y - E_x$) que los fotones producidos por emisión espontánea. Las condiciones de este tipo producen la inmediata relajación de la especie excitada al estado energético inferior y, al mismo tiempo, la emisión de un fotón de exactamente la misma energía que la del fotón que estimuló el proceso. Mayor importancia tiene el hecho que, el fotón emitido se propaga en la misma dirección y esta exactamente en fase con el fotón que desencadenó el proceso. Por tanto, la emisión estimulada presenta una total coherencia con la radiación de entrada.

3.3.4 Absorción

El proceso de absorción, que compite con la emisión estimulada, se representa en la figura 3.3d. En este caso, se absorben dos fotones con energías exactamente iguales a ($E_y - E_x$) para así originar el estado excitado metaestable del diagrama del diagrama (3d); observemos que el estado de este diagrama es idéntico al alcanzado por bombeo en el diagrama (3a).



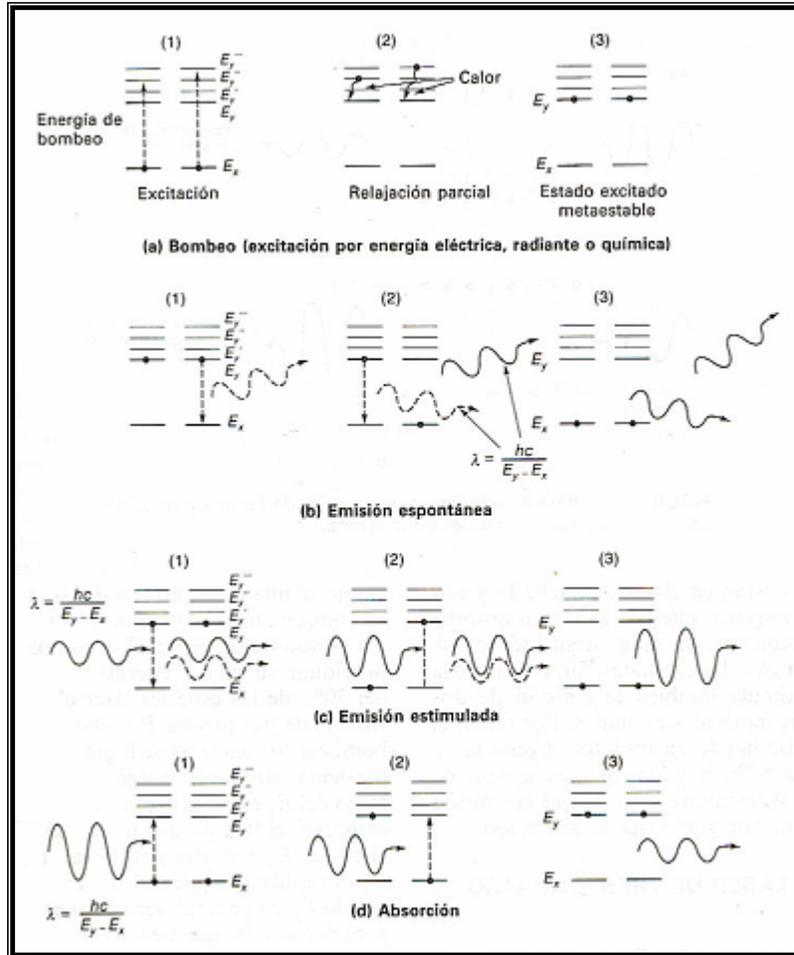


Figura 3.3 Cuatro Procesos Importantes del Funcionamiento Láser.
(a) Bombeo (excitación por energía eléctrica, radiante o química,
(b) Emisión Espontánea, (c) Emisión Estimulada y (d) Absorción

3.3.5 Inversión de Población

Ya se describió que en condiciones normales, hay más átomos en el estado base que en el estado excitado, además los electrones que se encuentran en el nivel de mayor energía es menor. Así es más probable que un fotón pueda provocar el proceso de absorción, que el de emisión estimulada, esta distribución se considera normal y es posible que exista la luz láser así.





Para conseguir luz láser, hay que invertir la población, es decir, que existan más átomos en estado excitado que en estado base, la manera de invertir esto es, “bombeando” los átomos o moléculas con alguna forma de energía, de forma que los electrones pasen a ocupar niveles de energía superiores. Para esto el bombeo debe ser de manera precisa y con la cantidad justa de energía; actualmente existen varias formas de bombeo como son: el óptico (utiliza luz propia para excitar), y con mayor frecuencia se utilizan los arcos voltaicos, lámparas estroboscópicas y la luz de otros láseres.

3.3.6 Amplificación

El producto de la emisión estimulada no tiene porque ser un haz de luz; después del bombeo, el material que sirve para el láser se limita a producir un resplandor a lo largo del recipiente que lo contenga, de esta manera, el láser sería una simple curiosidad de laboratorio. Afortunadamente Maiman al trabajar en el primer láser, colocó una superficie semireflectora (en cada extremo de la barra de rubí, resultando que los fotones producidos por la emisión estimulada en sentido longitudinal, regresaran, retroalimentando a la emisión estimulada), los fotones que escapan por los costados se pierden definitivamente.

3.4 Propiedades del Láser

Los láseres pueden ser fabricados con diversos tipos de materiales, como pueden ser cristales, gases, líquidos, semiconductores, etc., sin embargo tienen propiedades que son comunes, además de las propias de cada material con que se construye un láser. En este apartado hablaremos primero las propiedades comunes y en la descripción de cada tipo de láser se mencionarán las propias.





3.4.1 Coherencia Temporal

Los láseres producen luz en muy definidas frecuencias, es decir, prácticamente de un solo color. Se dice que su luz es por completo monocromática, de una longitud de onda fija en cualquier instante.

3.4.2 Coherencia Espacial

Esta propiedad es posible gracias al proceso de emisión estimulada. Cuando un fotón estimula, la emisión de otro, el nuevo fotón, comienza su vida en la misma fase que el fotón que lo ha estimulado, es decir, que sus ondas están exactamente acopladas, alcanzando ambas sus puntos máximos y mínimos al mismo tiempo. En otras palabras, son coherentes y mantienen su coherencia a lo largo de muchas longitudes de onda puesto que tienen la misma frecuencia.

La distancia a lo largo de la cual el láser mantiene su coherencia (longitud de coherencia) esta limitada a varios kilómetros, comparada con otras fuentes luminosas, como las lámparas espectrales que emiten luz casi monocromática, tiene una longitud de coherencia no mayor a algunos centímetros y la longitud de coherencia de una bombilla normal es despreciable.

3.4.3 Conmutación Q

Existen láseres que producen rayos de manera continua y otros que emiten breves pulsaciones, en general, el tiempo que dura un pulso de láser depende de la duración del bombeo óptico. Los pulsos de salida de un láser pueden controlarse por medio de un proceso conocido como conmutación Q.





Para muchas aplicaciones prácticas la duración de tales pulsos láser es bastante grande y la intensidad del pulso es demasiado pequeña, y en otras el pulso es breve y la intensidad es muy alta.

3.4.4 Modos Longitudinales

La distancia de ambos espejos que se utilizan para amplificar la emisión estimulada, debe ser un número entero de semilongitudes de onda, con el fin de tener una onda estacionaria dentro de la cavidad.

Cualquier otra longitud de onda que no cumpla esta condición estará siendo reflejada de forma que entre dos pasadas sucesivas no habrá un perfecto ajuste de fase, y por lo tanto, desaparecerá dicha onda. La distancia que atraviesa la luz en un viaje de ida y vuelta es $2L$, donde L es la longitud de la cavidad; por tanto:

$$2L = m\lambda$$

donde m es un número entero, en general bastante grande.

Si la longitud de la cavidad es de 25 cm entonces el recorrido total en viaje de ida y vuelta del haz láser será $2L$ o 50 cm, que son aproximadamente igual a 790 000 longitudes de onda de un láser He-Ne

Trabajando a 632.8 nanómetros. Sin embargo, la resonancia no sólo ocurrirá cuando tengamos 790 000 longitudes de onda, si no también a 790 001, 790 002, etc. Estas otras longitudes de onda también pueden oscilar dentro de la cavidad del láser. Estas longitudes de onda están muy próximas a 632.8 nanómetros y reciben el nombre de modos longitudinales del láser.





3.4.5 Modos TEM_{mn}

Modos TEM_{mn} significa modos transversales eléctricos y magnéticos, los cuales son la configuración de los campos de vectores electromagnéticos a través de la sección transversal de la cavidad láser. Estos modos transversales se designan con dos subíndices m y n los cuales se refieren al número de ceros (puntos con intensidad nula) en una sección transversal correspondiente a los campos eléctricos y magnéticos respectivamente. Ambos campos son perpendiculares entre si.

3.4.6 Divergencia

La divergencia del haz láser depende en gran parte del tipo de cavidad óptica utilizada. Este parámetro suele ser una de las características que nos da el fabricante. El hecho de que los rayos láser emitan un estrecho haz de luz, es consecuencia del resonador que se utiliza; en la mayoría de ellos, los fotones se desplazan dentro de la cavidad esencialmente en líneas paralelas, ya que los que no lo hacen escapan por los costados y no forman parte del estrecho haz de luz que sale de cualquier láser.

El resultado de semejante estrechez en el haz de luz, permite que en un láser de baja calidad, exista un valor típico de divergencia (o abertura) de 0.057 grados, equivalente a un miliradian. Para tener una idea de lo que esto significa, después de recorrer un kilómetro el rayo se abrirá a un diámetro de solo un metro. Es decir por cada metro recorrido el rayo apenas se desviará un milímetro en su diámetro, por lo que el haz de luz de un láser proporciona suficiente precisión para la nivelación de máquinas, herramientas, terrenos para construcción de casas y de autopistas, agricultura, etc.





3.5. Láser de Nd-YAG

Recibe esta denominación por sus siglas en inglés (Neodimium-Ytrium Aluminium Garnet), tiene como elemento activo el neodimio, hospedado en una barra de YAG, por cierto este cristal es de mejor crecimiento en laboratorios, por lo que ha sustituido notablemente a los láseres de rubí.

Este tipo de láser es el más utilizado de forma industrial dentro del grupo de los láseres de estado sólido. La longitud de onda que emite es generalmente de 1.06 μm y se encuentra en el infrarrojo cercano. El orden de potencias de este tipo de láseres va desde menos 1 watt hasta unos 159 watts en modo continuo. Alcanza varios cientos de kilowatts de potencia pico en modo pulsado, y puede llegar a pulsos del orden de 50 MW operando en "Q-Switch".

Un láser pulsado (Nd : vidrio, Nd : YAG) proporciona suficiente energía a una pequeña superficie de la muestra como para producir la atomización y la excitación de líneas de emisión.

En este tipo de láseres el medio activo está constituido por cristales o vidrios que se han contaminado con impurezas de iones de neodimio, responsables de la acción láser del material. Al igual que el láser de rubí se excita con una lámpara de xenón pulsada. Por lo tanto, para prácticamente todas las aplicaciones anteriormente descritas para el láser rubí, se puede usar indistintamente uno de Nd-YAG.

3.6 Principios de la Ablación / Láser

El sistema de ablación láser genera partículas en aerosol de un material sólido, pulsando un rayo láser sobre la superficie de la muestra.





La señal de intensidad puede ser optimizada ajustando la potencia, el foco del láser, la velocidad de paso y la frecuencia del láser. La ionización y la volatilización se puede llevar a cabo con pulsos de un láser de neodimio-YAG, el cual produce un cráter de 50 μm ó 200 μm y una radiación de 266 nm.

El material ablacionado es barrido en el ICP-OES con gas argón. Las muestras típicas incluyen vidrios, recubrimientos, refractarios, polvos cerámicos, materiales geológicos, aleaciones y polímeros.

3.7 Ventajas del Uso del Láser

- Adquisición rápida de los datos.
- Exactitud.
- Tiempos de preparación de muestra rápida.
- Se puede analizar el mineral en un rango de diámetros de 50 a 200 μm .
- La muestra es introducida como polvo seco, (por lo que se puentea la cámara de esparado y el nebulizador), por lo que el flujo de argón se conecta directamente a la antorcha.
- Las características del plasma seco son distintas a las del plasma de solución.
- Se necesita 0.25 segundos por tanda de datos.
- Nunca dos ablaciones son iguales.

Un diagrama del funcionamiento del sistema de ablación láser se muestra en la figura 3.4



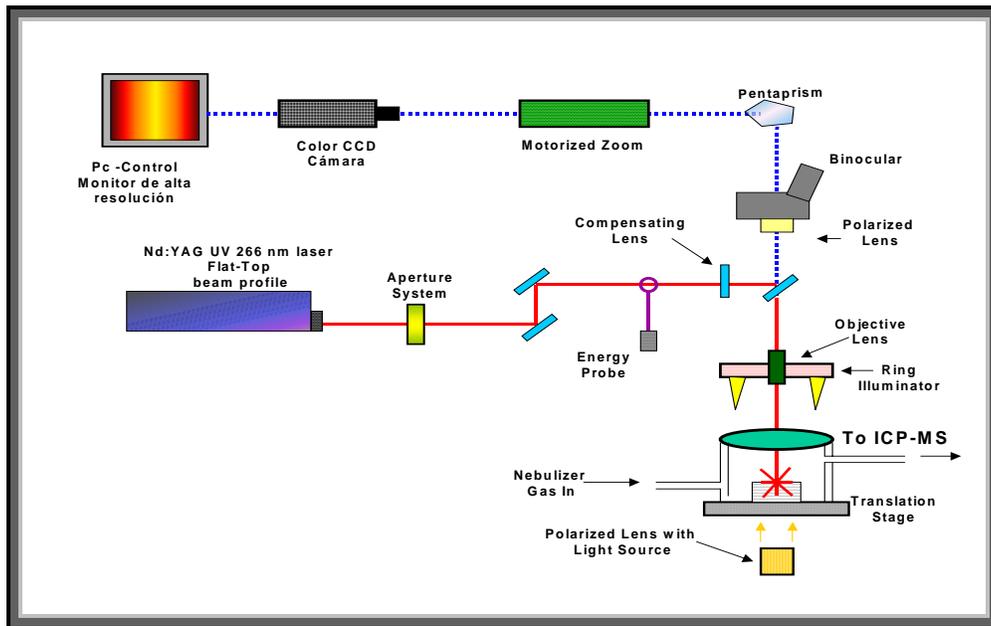


Figura 3.4

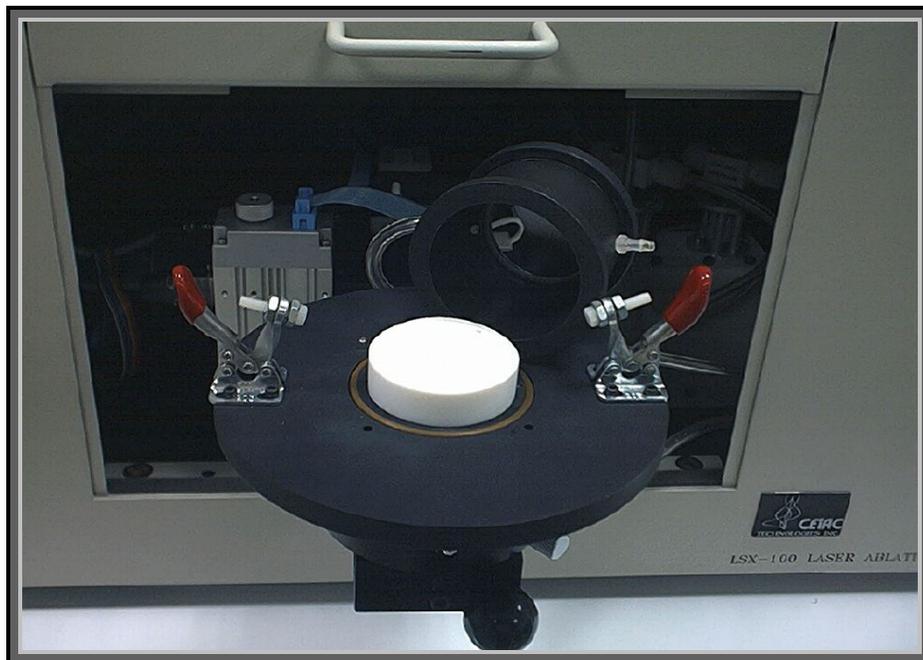


Figura 3.5 Cámara de Ablación Láser CETAC LSX-100



Capitulo



Desarrollo Experimental



Capítulo IV. Desarrollo Experimental

4.1 Equipos y Estándares

Para llevar a cabo el desarrollo experimental se utilizaron los siguientes equipos: balanza analítica, desvastadora, espectrómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP) [optima 4300 DV de Perkin Elmer], equipo de ablación/láser [Cetac LSX 200], horno de inducción [inducto 20 de Inductotherm Corp.].

En la calibración del equipo de ablación/láser, se emplearon estándares sólidos puros de plata, cobre, zinc y estaño.

4.2 Fabricación de las Probetas

En la preparación de las muestras se consideró preparar 8 probetas partiendo de la composición nominal descrita en la tabla 4.1 en gramos y en la tabla 4.2 en porcentaje, a partir de el balance de carga nominal se realizaron las mediciones de peso de cada elemento los cuales se muestran en las tablas 4.3 y 4.4 en gramos y porcentaje reales.

Peso Nominal (g)					
Identificación	Ag	Cu	Zn	Sn	Total
C 01	183.00	177.00	132.50	7.50	500.00
C 02	185.00	172.00	135.00	8.00	500.00
C 03	187.00	167.00	137.50	8.50	500.00
C 04	189.00	162.00	140.00	9.00	500.00
C 05	190.00	158.00	142.50	9.50	500.00
C 06	191.00	154.00	145.00	10.00	500.00
C 07	193.00	149.00	147.50	10.50	500.00
C 08	195.00	144.00	150.00	11.00	500.00

Tabla 4.1 Cálculo Nominal de Carga para la Aleación S-38D





Peso Nominal (%)				
Identificación	Ag	Cu	Zn	Sn
C 01	36.60	35.40	26.50	1.50
C 02	37.00	34.40	27.00	1.60
C 03	37.40	33.40	27.50	1.70
C 04	37.80	32.40	28.00	1.80
C 05	38.00	31.60	28.50	1.90
C 06	38.20	30.80	29.00	2.00
C 07	38.60	29.80	29.50	2.10
C 08	39.00	28.80	30.00	2.20

Tabla 4.2 Cálculo Nominal de Carga para la Aleación S-38D

Peso Real (g)					
Identificación	Ag	Cu	Zn	Sn	Total
C 01	183.1009	177.0630	132.7896	7.5159	500.4694
C 02	185.2443	172.0692	135.8106	8.0638	501.1879
C 03	187.0648	167.0527	137.1678	8.5405	499.8258
C 04	189.0450	162.0558	140.8560	9.0503	501.0071
C 05	190.0683	158.0292	143.6585	9.6485	501.4045
C 06	190.9801	154.0446	145.9183	10.0747	501.0177
C 07	193.0038	149.0607	147.7751	10.7086	500.5482
C 08	195.0529	144.0370	150.9643	11.004	501.0582

Tabla 4.3 Cálculo Real de Carga para la Aleación S-38D

Peso Real (%)				
Identificación	Ag	Cu	Zn	Sn
C 01	36.59	35.38	26.53	1.50
C 02	36.96	34.33	27.10	1.61
C 03	37.43	33.42	27.44	1.71
C 04	37.73	32.35	28.11	1.81
C 05	37.91	31.52	28.65	1.92
C 06	38.12	30.75	29.12	2.01
C 07	38.56	29.78	29.52	2.14
C 08	38.93	28.75	30.13	2.20

Tabla 4.4 Cálculo Real de Carga para la Aleación S-38D





Se pesó la cantidad requerida de cada elemento, se fundieron, agregando primero la mitad de plata, todo el cobre y la mitad de estaño hasta su fusión, siguiendo con la agregación del resto de plata y el resto del estaño y por último se agregó el zinc. Teniendo la fusión de los elementos se prosigue a su vaciado en los moldes, de 1 pulgada de diámetro y 1 cm de altura, destinados para ello y se obtienen las probetas.

4.3 Operación del Equipo (ICP-OES óptima 4300 DV de Perkin Elmer)

Para encender el ICP se debe seguir una secuencia de encendido de cada uno de los componentes que lo complementan, antes que nada se abren los tanques de gas argón (el flujo de Ar debe ser de 80 lbs) seguido del encendido del enfriador, a continuación se encienden el espectrómetro y la Computadora y se abre el Software (WINLAB), en el cual se enciende el Plasma, se “llama” el método dándole las instrucciones requeridas a la computadora.

En el encendido del equipo de ablación/láser primero se enciende la fuente de poder, en seguida se enciende el sistema óptico y los controladores, a continuación se enciende la computadora y se abre el software.

La calibración del plasma y del láser se hace con los estándares sólidos puros de los cuales, por ser puros, conocemos el porcentaje el contenido de cada metal.

Esto se hace sólo para tener un parámetro con el cual comparar el valor de intensidad obtenido de nuestras muestras con la de los estándares.

Los estándares se colocan dentro del equipo láser, uno por uno, y se aplica la energía, se dispara el láser y el material ablacionado pasa hacia el ICP, donde la muestra se excita y la luz generada se analiza, obteniendo los espectros correspondientes, así como los valores de intensidades de cada elemento (este procedimiento es el mismo para analizar las muestras).





Se gráfica la concentración, que sabemos que es de 100%, Vs la intensidad y obtenemos una curva patrón con la cual obtendremos, mediante una simple regla de tres, el valor de el porcentaje que contienen nuestra muestra a analizar. Teniendo los % de algunas probetas muestra se puede trazar una curva con ellas que nos sirve en adelante para calcular los porcentajes en peso de las muestras restantes.

Se calculan las áreas relativas teóricas así como también las intensidades relativas experimentales, de los elementos puros y de las muestras, para comparar la correlación existente entre ellas.

Se calcula la reproducibilidad (%RSD) dividiendo la desviación estándar entre el promedio de las lecturas de las intensidades, multiplicando el valor obtenido por cien.

Se hace un análisis cualitativo para saber si el porcentaje de recuperación está dentro del rango permitido que oscila entre el 90 y 110 % de recuperación. El porcentaje de recuperación se obtiene dividiendo el valor obtenido entre el valor real, multiplicado por cien.

A continuación se presentan las siguientes tablas que muestran las condiciones de operación específicas estudiadas tanto del equipo de ablación láser como las del plasma:

Energía	20 mJ
Frecuencia	20 Hz
Diámetro	200,100 y 50 μm
Pulsaciones	600

Tabla 4.5 Condiciones de operación del Láser





Potencia (kW)	1.30
Flujo de Argón del Plasma (L/min)	15.0
Flujo de Gas Auxiliar	0.20
Tipo de Nebulizador	-----
Velocidad de la Bomba (rpm)	-----
Velocidad de la toma de Muestra (ml/min)	-----
Tiempo de Integración (s)	-----
Replicas	10

Tabla 4.6 condiciones de operación del ICP-OES

Las longitudes de onda empleadas en el espectrómetro ICP-OES fueron:
Para la plata 328.068 nm, para el cobre 327.393 nm, para el zinc 213.857 nm y finalmente para el estaño fue de 235.485 nm.

Para saber si las probetas empleadas son homogéneas se lleva a cabo un barrido con el láser sobre la muestra en un rango de 2 mm, el equipo nos da valores de intensidad (cps) con las cuales se trazan las gráficas correspondientes.



Capítulo



Análisis de Resultados



Capítulo V. Análisis de Resultados

5.1. Relación del Área Teórica Ablacionada vs Intensidad Obtenida

La tabla 5.1 muestra la relación que se tiene entre cada área, de manera teórica, obteniendo con ellas el área relativa; como se puede observar el área relativa cuando el láser tiene un diámetro de 200 μm , es 4 veces mayor que cuando se tiene un diámetro de 100 μm y 16 veces mayor que cuando el diámetro es de 50 μm .

Diámetro	Área	Área Relativa
200	31416.00	1.00
100	7854.00	4.00
50	1963.50	16.00

Tabla 5.1 Relación entre áreas

Para poder comparar el área relativa teórica con nuestros resultados empleamos la intensidad que es la señal emitida por el ICP-OES y que esta expresada en cuentas por segundo (cps), obteniendo así una intensidad relativa.

Como se puede apreciar en la tabla 5.2 las intensidades relativas de los elementos puros, son muy parecidas a la de las áreas relativas teóricas, siendo el estaño el que más parecido tiene en comparación con el área relativa teórica.

Los valores, en general, oscilan entre 3 y 5 para un área de 100 μm de diámetro cuando el valor teórico es 4 y entre 11 y 14 para un diámetro de ablación de 50 μm cuando el valor teórico es de 16.





Ag			Cu		
Φ (μm)	Intensidad (cps)	Int. Relativa	Φ (μm)	Intensidad (cps)	Int. Relativa
200	302850.17	1.00	200	18324.07	1.00
100	97661.76	3.10	100	3514.36	5.21
50	22892.59	13.23	50	1611.36	11.37
Zn			Sn		
Φ (μm)	Intensidad (cps)	Int. Relativa	Φ (μm)	Intensidad (cps)	Int. Relativa
200	2779.93	1.00	200	11550.60	1.00
100	555.88	5.00	100	3123.40	3.70
50	213.35	13.03	50	805.60	14.34

Tabla 5.2 Relación entre Intensidades Relativas

La tabla 5.3 a 5.6, muestra la intensidad relativa de las muestras.

De igual manera se comparo respecto al diámetro mayor (200 μm) y puede observarse un comportamiento parecido, tomando en cuenta los valores de las intensidades relativas de los metales puros.

Se puede decir que los cuatro elementos analizados tienen un comportamiento parecido al de las intensidades relativas teóricas, es decir se correlacionan muy bien con el valor teórico, lo que indica que el área ablacionada sigue un patrón reproducible produciendo intensidades que correlacionan entre si, aún cuando son muestras que ya contienen los cuatro elementos.

Para el elemento plata se observa que los valores de las intensidades relativas, para un diámetro de ablación de 100 μm oscilan entre 2.73 y 3.24 y para un diámetro de ablación de 50 μm están entre 11.55 y 14.27.

Para el cobre se observa que los valores, para un diámetro de ablación de 100 μm van de 3.27 a 5.26 y para un diámetro de ablación de 50 μm están entre 10.26 y 15.57.





Para el zinc se obtienen valores que están entre 4.68 y 5.25, para un diámetro de ablación de 100 μm y para un diámetro de ablación de 50 μm van de 12.49 a 13.46.

Para el elemento estaño se obtienen intensidades relativas que oscilan entre 3.01 y 3.64 para el diámetro de ablación de 100 μm y para el diámetro de ablación de 50 μm oscilan entre 12.95 y 14.84.

Ag (100.20.600)			
	ϕ	Intensidad (cps)	Int. Relativa
M1	200	111146.01	1
	100	34275.65	3.24
	50	9061.28	12.27
M2	200	113265.96	1
	100	37077.28	3.05
	50	8085.31	14.00
M3	200	113568.81	1
	100	38351.40	2.96
	50	9478.84	11.98
M4	200	112357.41	1
	100	41085.30	2.73
	50	9724.03	11.55
M5	200	113871.66	1
	100	37780.22	3.01
	50	8266.90	13.77
M6	200	115083.06	1
	100	36609.22	3.14
	50	8063.52	14.27
M7	200	115991.62	1
	100	37306.12	3.11
	50	8784.24	13.20
M8	200	120534.37	1
	100	38546.07	3.13
	50	8933.32	13.49

Tabla 5.3 Intensidad Relativa de la Plata





Cu (100.20.600)			
	ϕ	Intensidad (cps)	Int. Relativa
M1	200	6358.45	1
	100	1424.28	4.46
	50	509.34	12.48
M2	200	6211.86	1
	100	1376.20	4.51
	50	605.68	10.26
M3	200	5918.68	1
	100	1206.05	4.91
	50	380.14	15.57
M4	200	5680.46	1
	100	1080.28	5.26
	50	451.71	12.58
M5	200	5662.14	1
	100	1143.55	4.95
	50	483.32	11.72
M6	200	5827.05	1
	100	1157.59	5.03
	50	489.51	11.90
M7	200	5405.60	1
	100	1064.43	5.08
	50	487.83	11.08
M8	200	5149.06	1
	100	1573.91	3.27
	50	461.06	11.17

Tabla 5.4 Intensidad Relativa del Cobre





Zn (100.20.600)			
	ϕ	Intensidad (cps)	Int. Relativa
M1	200	720.00	1
	100	137.22	5.25
	50	54.65	13.17
M2	200	739.46	1
	100	155.39	4.76
	50	58.56	12.63
M3	200	756.14	1
	100	154.24	4.90
	50	60.54	12.49
M4	200	790.61	1
	100	159.72	4.95
	50	60.34	13.10
M5	200	803.40	1
	100	171.80	4.68
	50	60.73	13.23
M6	200	795.06	1
	100	163.27	4.87
	50	61.41	12.95
M7	200	828.42	1
	100	170.63	4.85
	50	61.54	13.46
M8	200	859.00	1
	100	173.87	4.94
	50	66.06	13.00

Tabla 5.5 Intensidad Relativa del Zinc





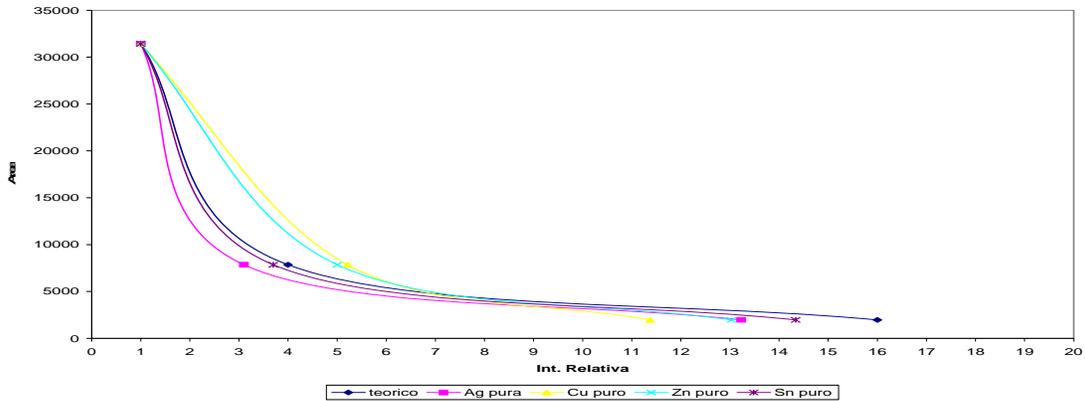
Sn (100.20.600)			
	ϕ	Intensidad (cps)	Int. Relativa
M1	200	176.72	1
	100	57.87	3.05
	50	11.91	14.84
M2	200	174.41	1
	100	55.94	3.12
	50	12.03	14.50
M3	200	199.83	1
	100	59.09	3.38
	50	13.93	14.34
M4	200	217.15	1
	100	63.36	3.43
	50	14.78	14.69
M5	200	221.77	1
	100	60.93	3.64
	50	16.13	13.75
M6	200	219.46	1
	100	60.83	3.61
	50	15.59	14.08
M7	200	243.72	1
	100	80.99	3.01
	50	18.82	12.95
M8	200	270.28	1
	100	85.56	3.16
	50	20.28	13.33

Tabla 5.6 Intensidad Relativa del Estaño



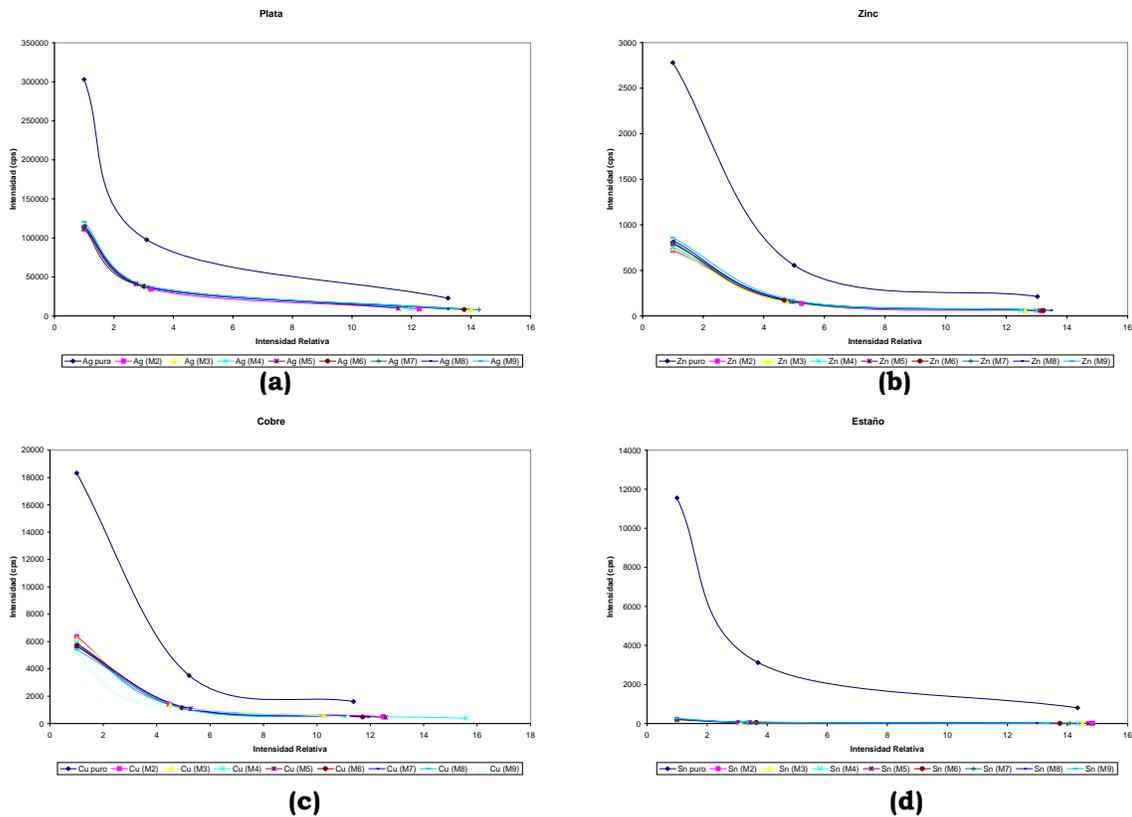


En la gráfica 5.1 se hace una comparación entre el área y la intensidad relativa, observando una tendencia muy parecida entre ellas.



Gráfica 5.1 Área vs Intensidad de los Elementos Puros

En la gráfica 5.2 se compara el comportamiento de las intensidades (cps) para los elementos puros y las muestras analizadas, observando que el comportamiento esta definido de acuerdo al porcentaje de cada elemento en las muestras analizadas.



Gráfica 5.2 Intensidad vs Intensidad Relativa





5.2 Reproducibilidad

La reproducibilidad obtenida, considerando 10 replicas por elemento, se puede observar en la tabla 5.2.1 para los elementos puros y de la 5.2.2 a 5.2.5 para las muestras, los valores $www.xx.yyy.zzz$ indican el % de potencia del láser usado respecto al total que emite (20 mJ), la frecuencia de pulsación (Hz), la cantidad de disparos por unidad de tiempo y el diámetro del área ablacionada (μm), respectivamente, teniendo muy pocos valores por arriba del 10 % que es un valor adecuado.

Identificación	100.20.600.200		100.20.600.100		100.20.600.50	
	\bar{X} Int.	%RSD	\bar{X} Int.	%RSD	\bar{X} Int.	%RSD
Ag	302850.17	1.37	97661.76	5.67	22892.59	10.48
Cu	18324.07	7.41	3514.36	7.58	1611.36	9.62
Zn	2779.93	2.39	555.88	7.10	213.35	4.94
Sn	11550.60	3.31	3123.40	5.66	805.60	3.17

Tabla 5.7 Elementos Puros

Identificación	100.20.600.200		100.20.600.100		100.20.600.50	
	\bar{X} Int.	%RSD	\bar{X} Int.	%RSD	\bar{X} Int.	%RSD
M1	111146.01	4.64	34275.65	6.70	9061.28	5.57
M2	113265.96	1.37	37077.28	1.35	8085.31	2.02
M3	113568.81	4.33	38351.40	5.72	9478.84	5.11
M4	112357.41	2.87	41085.30	3.73	9724.03	1.57
M5	113871.66	2.08	37780.22	1.12	8266.90	3.12
M6	115083.06	1.34	36609.22	1.43	8063.52	1.90
M7	115991.62	1.57	37306.12	3.25	8784.24	3.66
M8	120534.37	1.26	38546.07	3.95	8933.32	1.91

Tabla 5.8 Plata





Identificación	100.20.600.200		100.20.600.100		100.20.600.50	
	\bar{X} Int.	%RSD	\bar{X} Int.	%RSD	\bar{X} Int.	%RSD
M1	6358.45	6.78	1424.28	6.83	509.34	4.36
M2	6211.86	4.20	1376.20	2.67	605.68	3.35
M3	5918.68	3.43	1206.05	12.88	380.14	10.78
M4	5680.46	4.07	1080.28	17.76	451.71	10.37
M5	5662.14	1.95	1143.55	2.36	483.32	2.64
M6	5827.05	1.87	1157.59	3.62	489.51	1.17
M7	5405.60	2.32	1064.43	1.73	487.83	2.20
M8	5149.06	6.24	1573.91	1.81	461.06	5.84

Tabla 5.9 Cobre

Identificación	100.20.600.200		100.20.600.100		100.20.600.50	
	\bar{X} Int.	%RSD	\bar{X} Int.	%RSD	\bar{X} Int.	%RSD
M1	720.00	2.21	137.22	2.52	54.65	3.25
M2	739.46	1.69	155.39	4.10	58.56	1.51
M3	756.14	3.56	154.24	3.11	60.54	4.75
M4	790.61	2.28	159.72	1.70	60.34	1.08
M5	803.40	2.79	171.80	5.05	60.73	1.28
M6	795.06	3.38	163.27	1.86	61.41	1.497
M7	828.42	3.77	170.63	1.66	61.54	16.89
M8	858.99	4.16	173.87	5.20	66.06	1.46

Tabla 5.10 Zinc

Identificación	100.20.600.200		100.20.600.100		100.20.600.50	
	\bar{X} Int.	%RSD	\bar{X} Int.	%RSD	\bar{X} Int.	%RSD
M1	176.72	5.85	57.87	1.83	11.91	3.56
M2	174.41	6.32	55.94	0.92	12.03	5.76
M3	199.83	4.65	59.09	0.40	13.93	5.92
M4	217.15	1.76	63.36	2.36	14.78	5.64
M5	221.77	3.36	60.93	1.38	16.13	2.57
M6	219.46	3.06	60.83	0.31	15.59	2.96
M7	243.72	1.22	80.99	0.39	18.82	8.07
M8	270.28	3.28	85.55	0.38	20.28	6.13

Tabla 5.11 Estaño



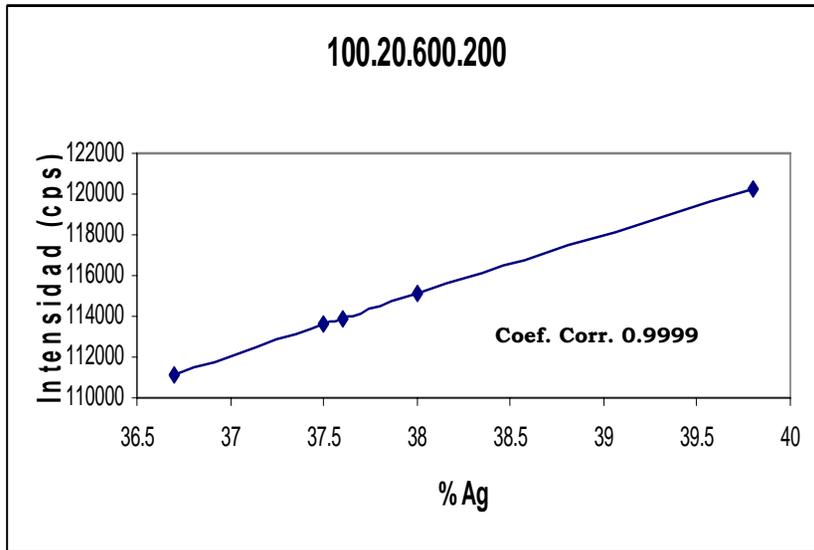


5.3 Curvas de Calibración

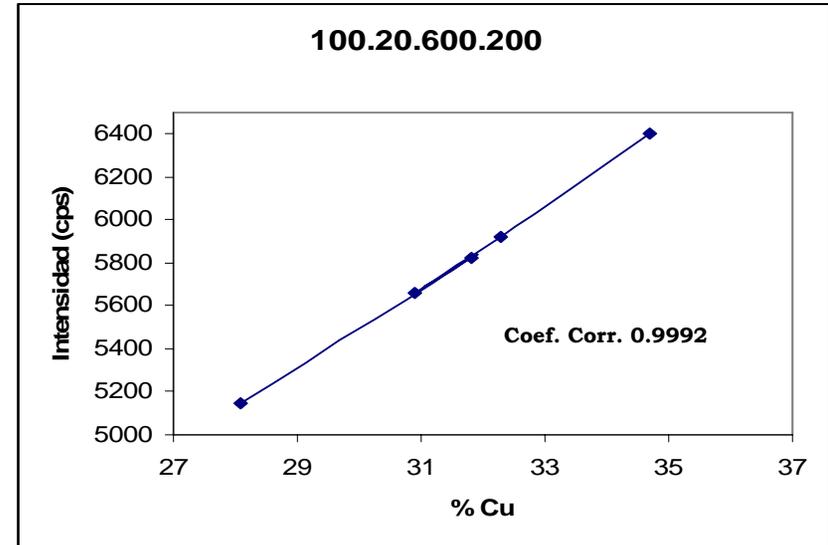
Las gráficas 5.3 a 5.14 muestran las curvas de calibración con las cuales se obtienen los porcentajes de cada elemento.

Los coeficientes de correlación obtenidos nos indican que hay una linealidad aceptable y, como su nombre lo indica, la correlación existente entre la intensidad de la señal producida por el ICP-OES y la concentración de las muestras consideradas como estándares, nos sirve como parámetro para saber si el método empleado para analizar las muestras es adecuado, por lo tanto observando estos coeficientes de correlación con valores muy cercanos a 1 nos damos cuenta que las condiciones de trabajo utilizadas son las indicadas.

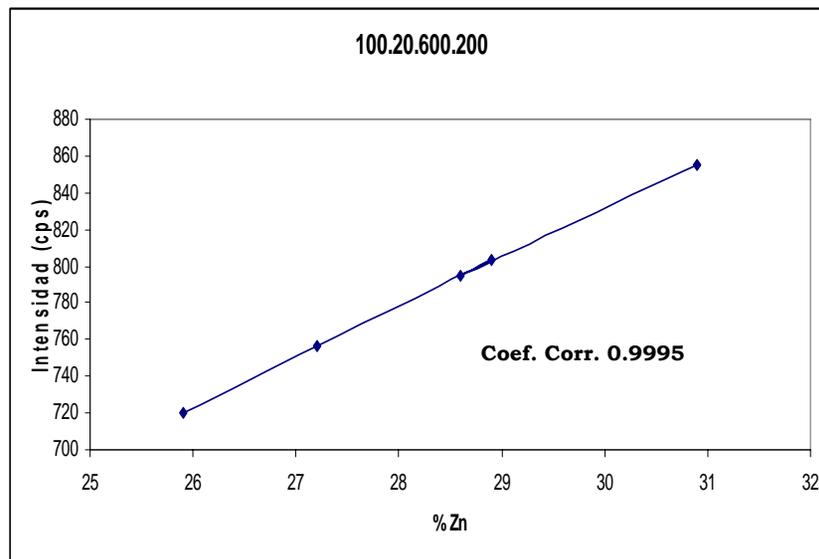




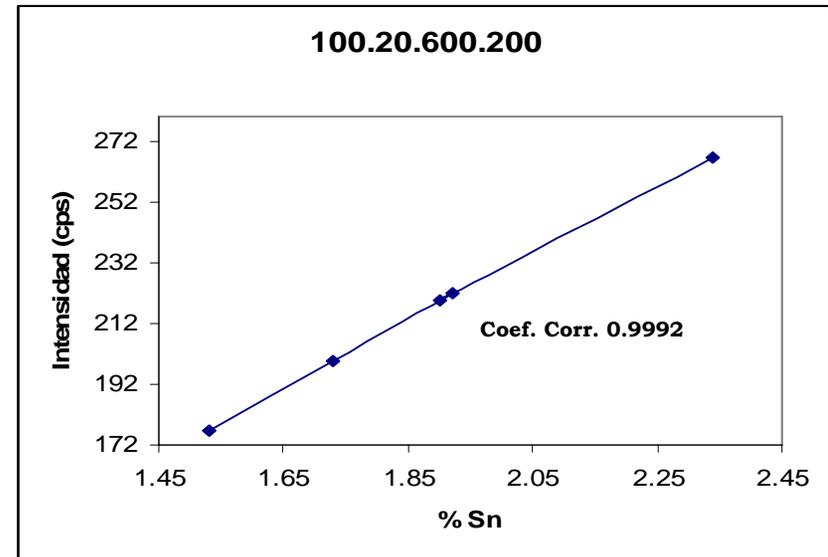
Gráfica 5.3 Plata 200 μm



Gráfica 5.4 Cobre 200 μm

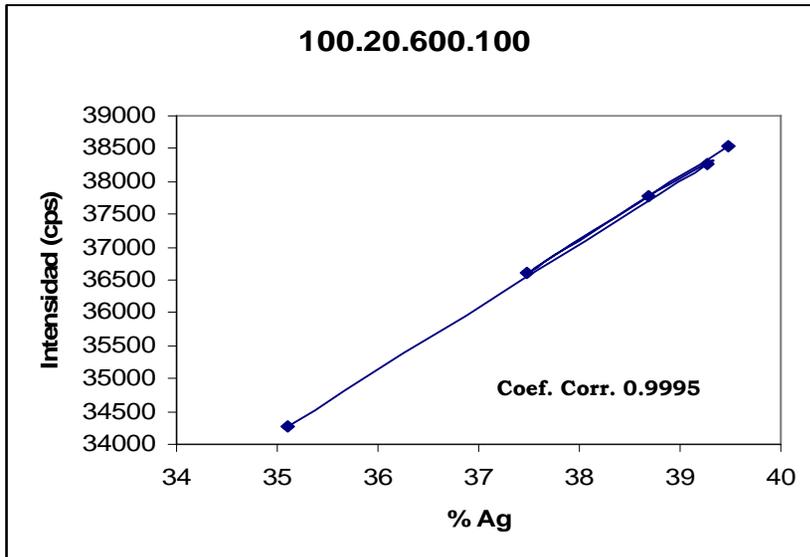


Gráfica 5.5 Zinc μm

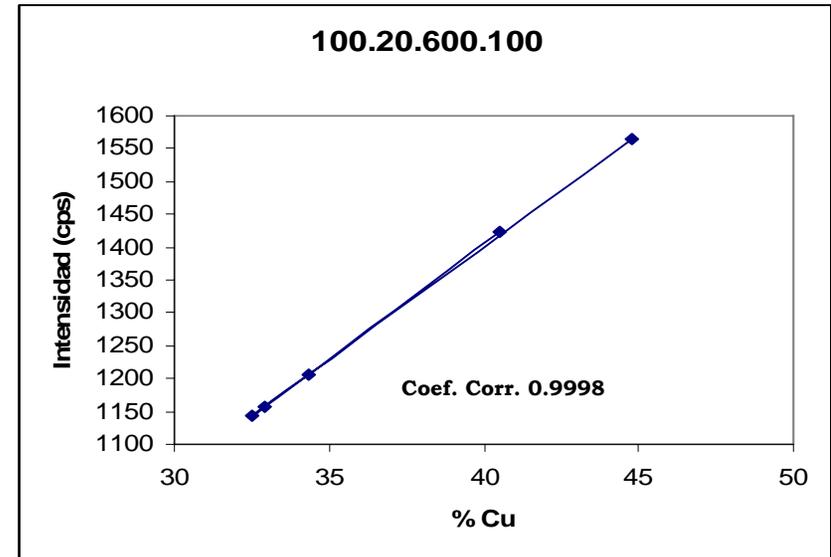


Gráfica 5.6 Estaño 200 μm

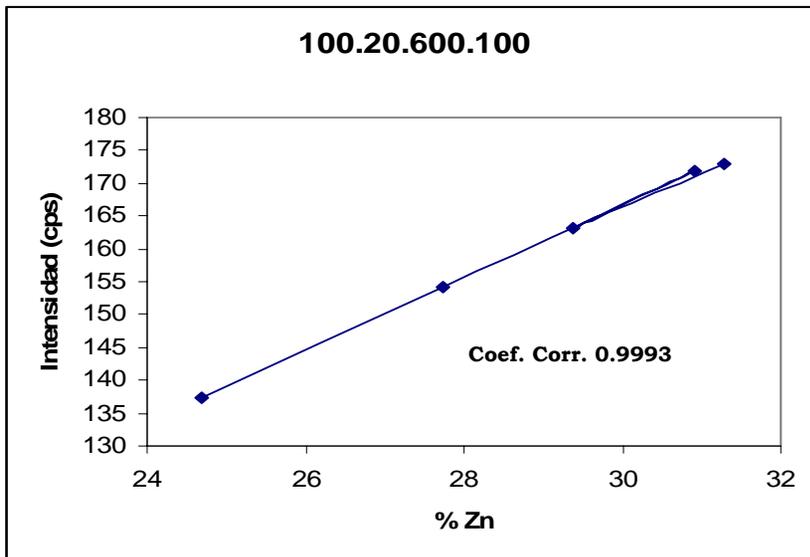




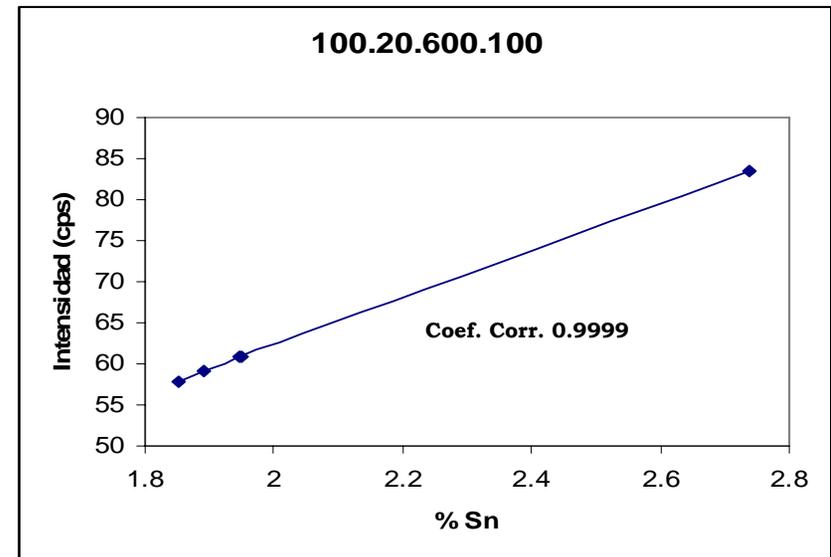
Gráfica 5.7 Plata 100 μm



Gráfica 5.8 Cobre 100 μm

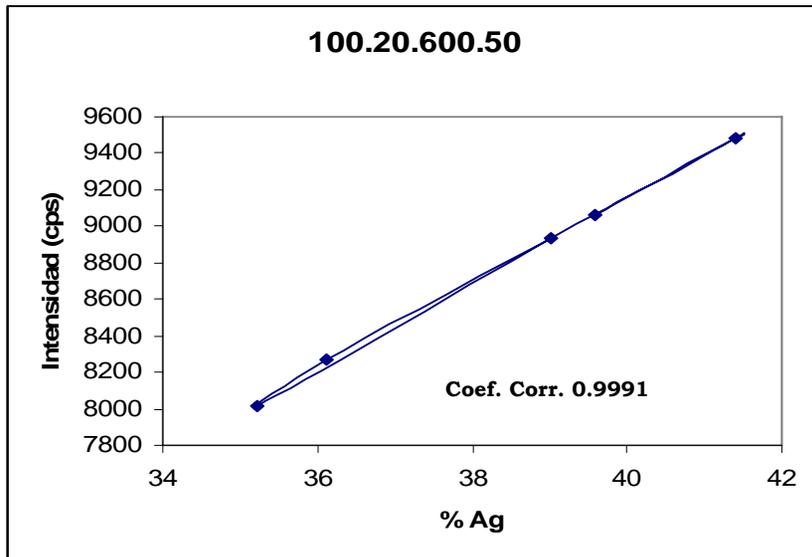


Gráfica 5.9 Zinc 100 μm

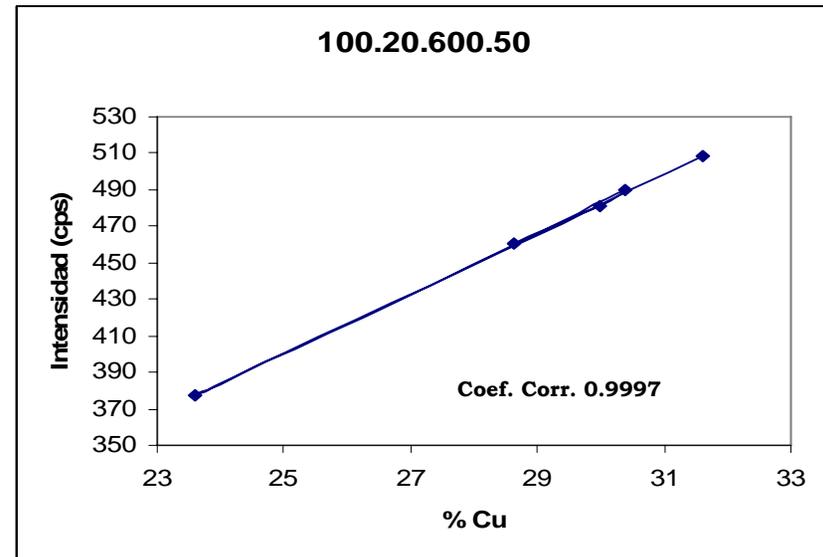


Gráfica 5.10 Estaño 100 μm

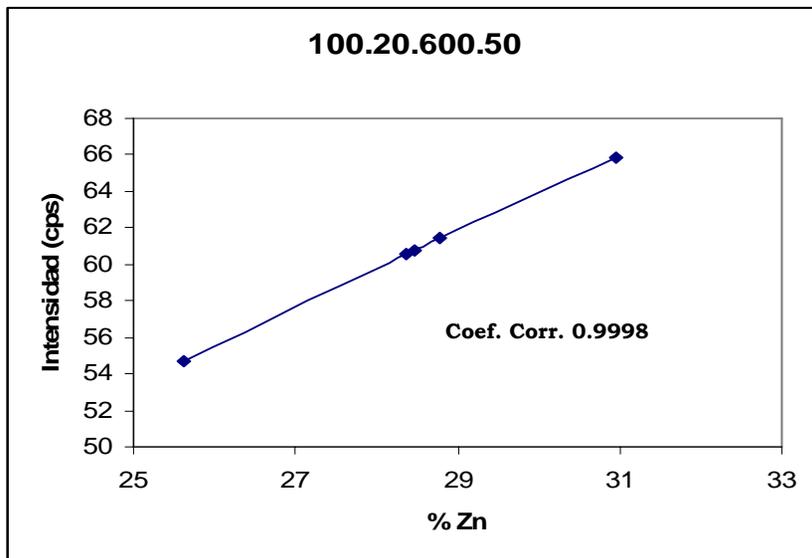




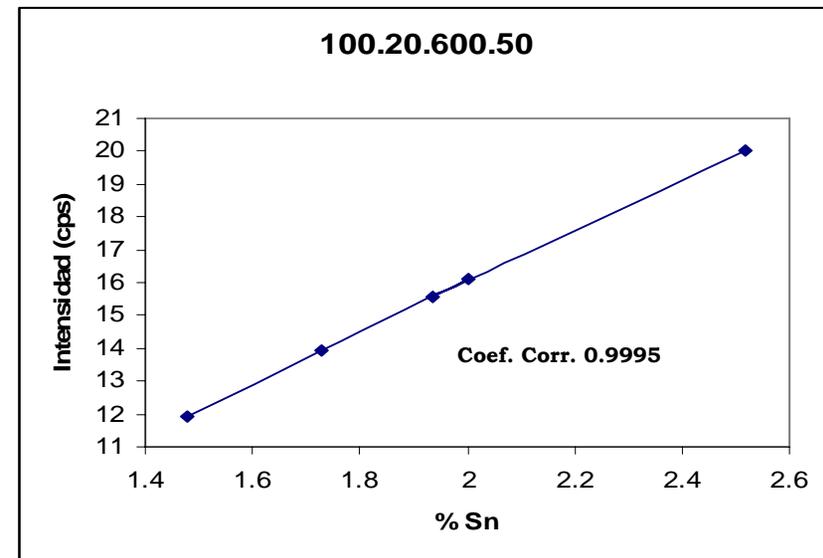
Gráfica 5.11 Plata 50 µm



Gráfica 5.12 Cobre 50 µm



Gráfica 5.13 Zinc 50 µm



Gráfica 5.14 Estaño 50 µm

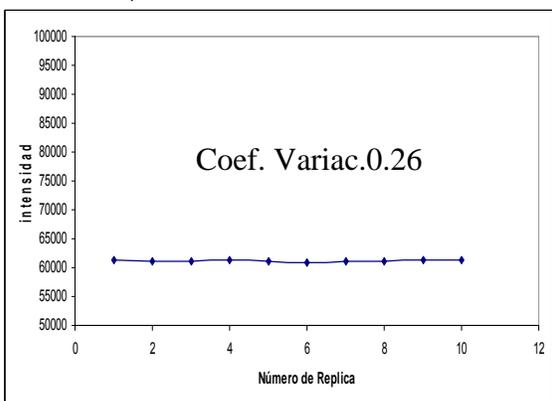




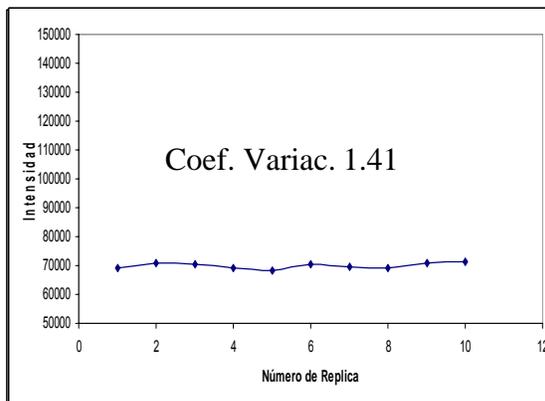
5.4 Homogeneidad de las Muestras

En las siguientes gráficas se muestra que las probetas utilizadas para el estudio de este trabajo son homogéneas, observándose un comportamiento casi lineal lo que nos indica la homogeneidad de las muestras.

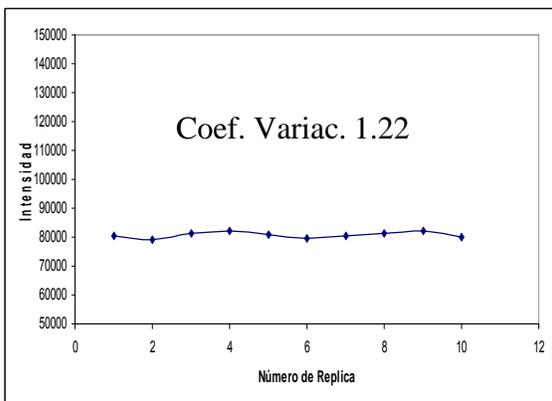
Los coeficientes de variación obtenidos, para la plata, en cada uno de los cálculos, son menores a 1.50 %.



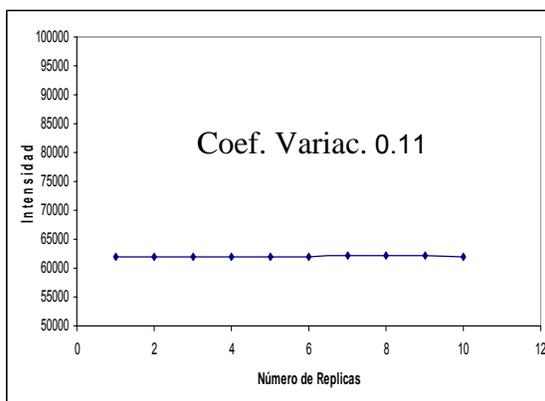
Gráfica 5.15 Plata Muestra 1



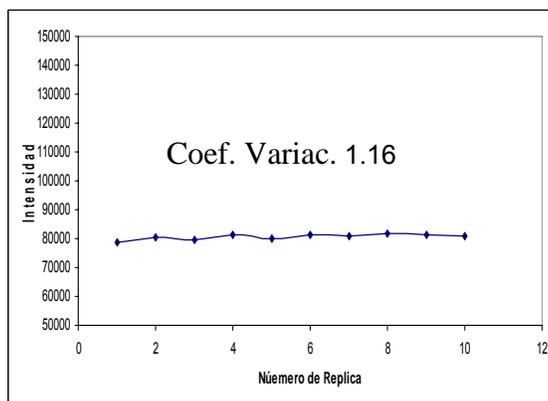
Gráfica 5.16 Plata Muestra 3



Gráfica 5.17 Plata Muestra 5



Gráfica 5.18 Plata Muestra 6

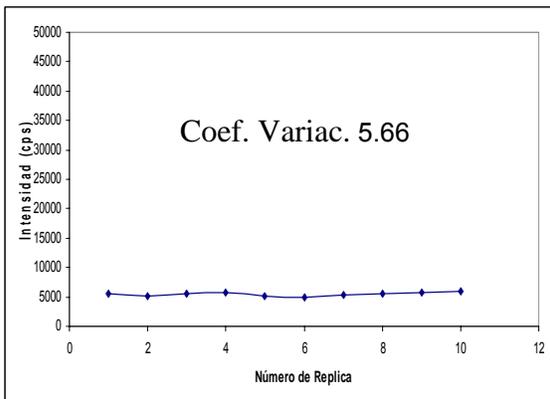


Gráfica 5.19 Plata Muestra 8

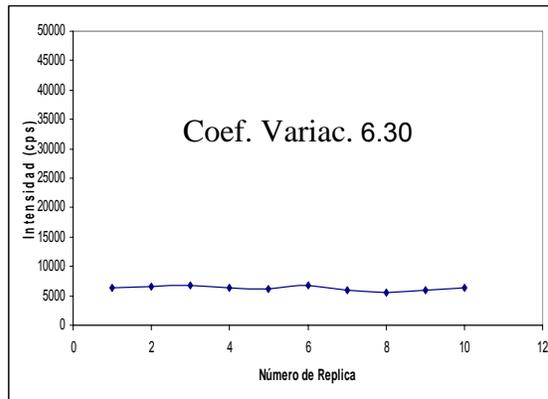




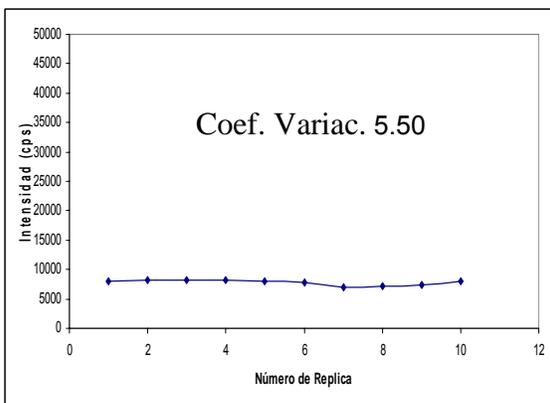
Los coeficientes de variación obtenidos, para el cobre, en cada uno de los cálculos son menores a 6.40 %.



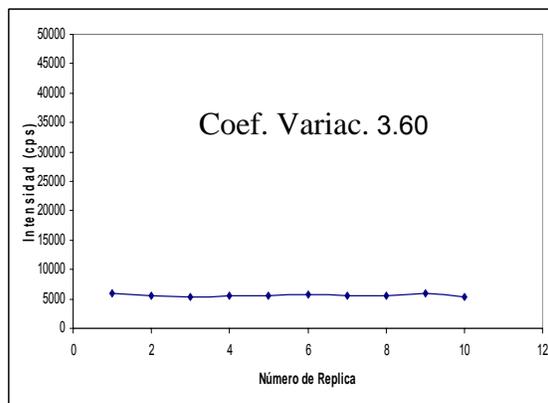
Gráfica 5.20 Cobre Muestra 1



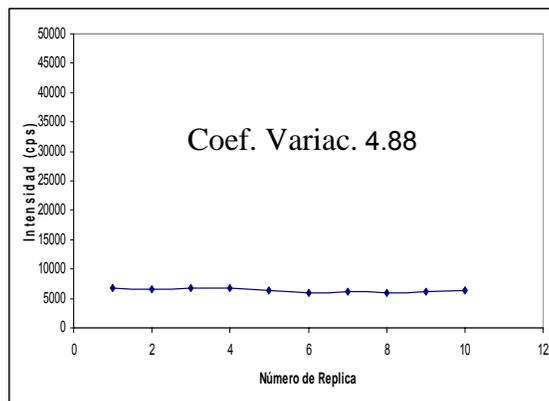
Gráfica 5.21 Cobre Muestra 3



Gráfica 5.22 Cobre Muestra 5



Gráfica 5.23 Cobre Muestra 6

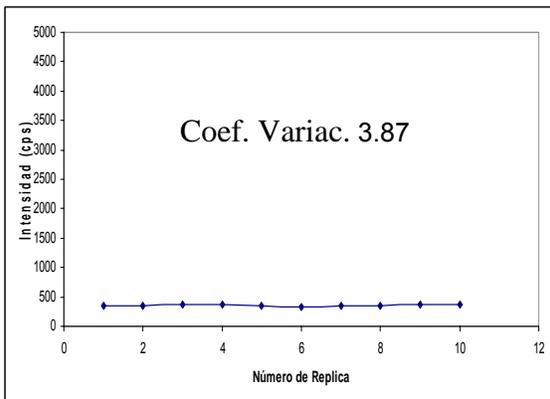


Gráfica 5.24 Cobre Muestra 8

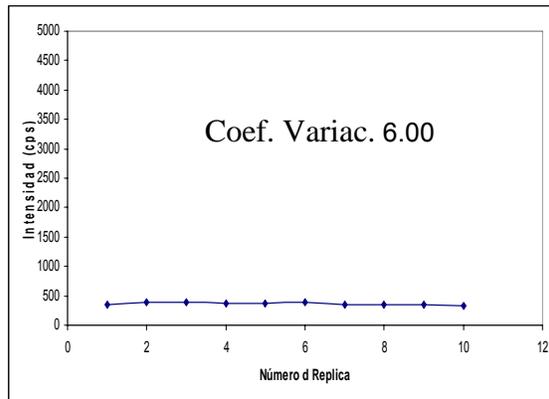




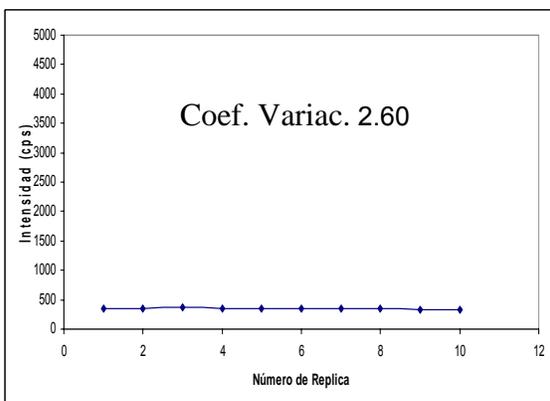
El coeficiente de variación mayor obtenido, para el zinc, en los cálculos, es de 7.05%



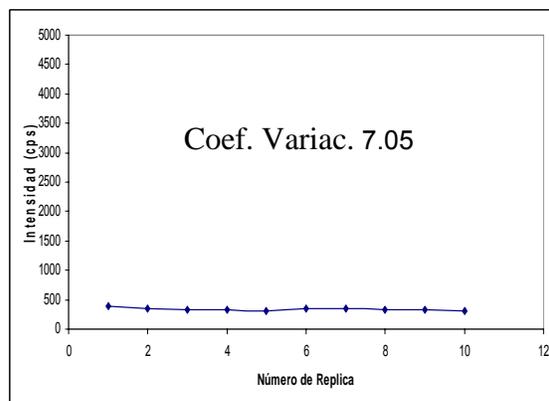
Gráfica 5.25 Zinc Muestra 1



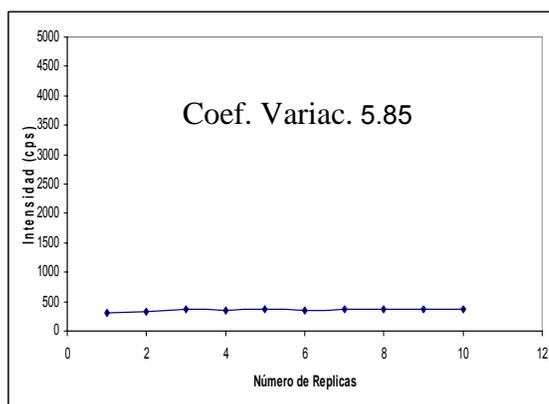
Gráfica 5.25 Zinc Muestra 3



Gráfica 5.26 Zinc Muestra 5



Gráfica 5.26 Zinc Muestra 6

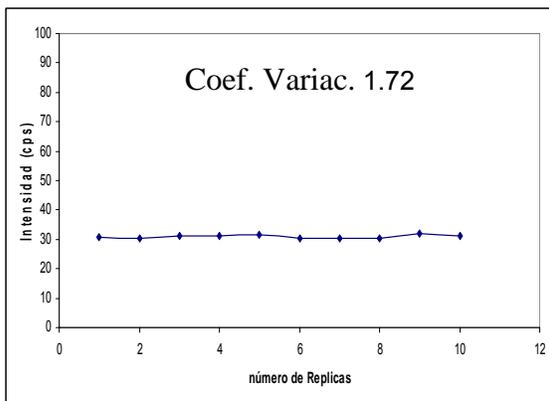


Gráfica 5.27 Zinc Muestra 8

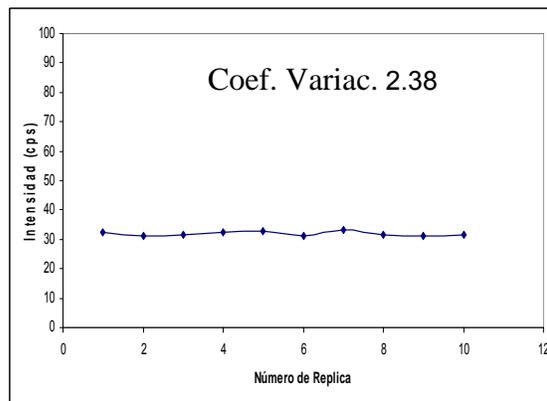




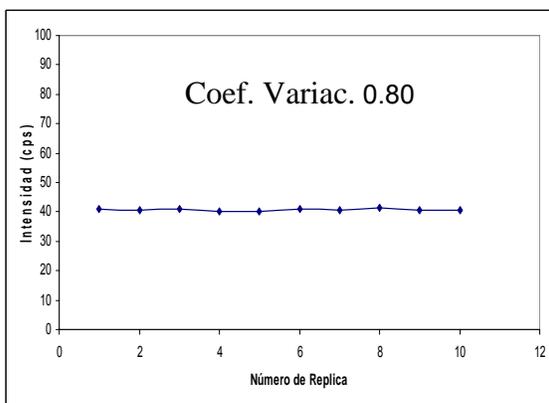
Los coeficientes de variación obtenidos, para el estaño, en cada uno de los cálculos son menores a 2.40 %.



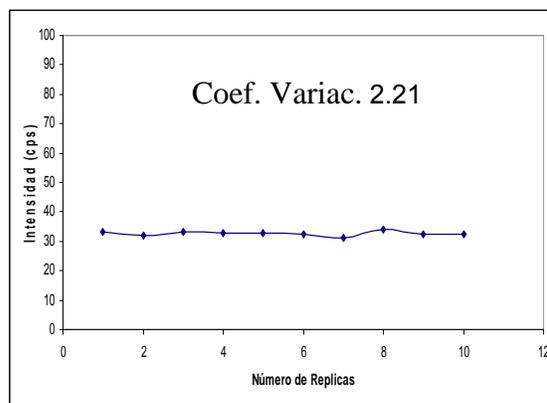
Gráfica 5.27 Estaño Muestra 1



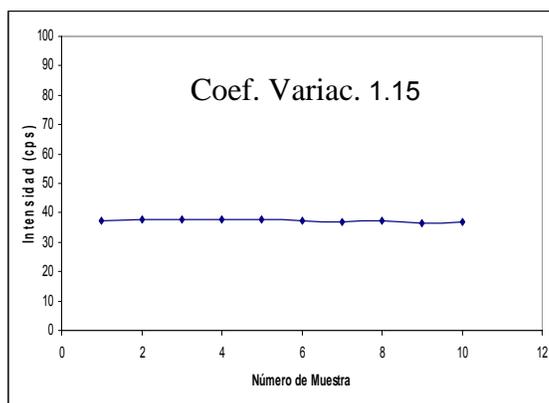
Gráfica 5.28 Estaño Muestra 3



Gráfica 5.29 Estaño Muestra 5



Gráfica 5.30 Estaño Muestra 6



Gráfica 5.31 Estaño Muestra 8





5.5 Análisis Cuantitativo

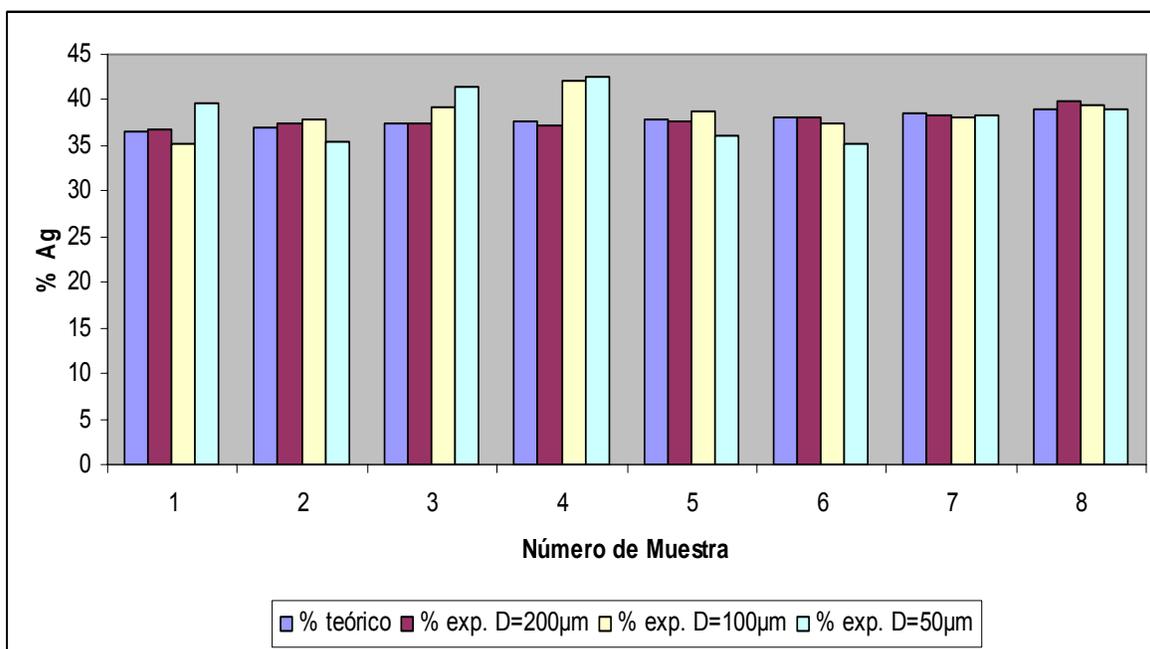
Las gráficas 5.3 a 5.6 nos muestran los porcentajes de obtenidos experimentalmente en comparación con el porcentaje teórico, observando que los valores de porcentaje, cuando se uso un diámetro de ablación de 200 μm , se asemejan más que los valores de porcentaje obtenidos con los diámetros de ablación de 50 y 100 μm .

El porcentaje de recuperación es el valor experimental entre el valor teórico por cien y de acuerdo a la información de referencias valores dentro de 90 y 110 % son aceptables.

Se puede observar que para todos los elementos, cuando el láser tiene un diámetro de ablación de 200 μm los porcentajes de recuperación están dentro del valor que permitido.

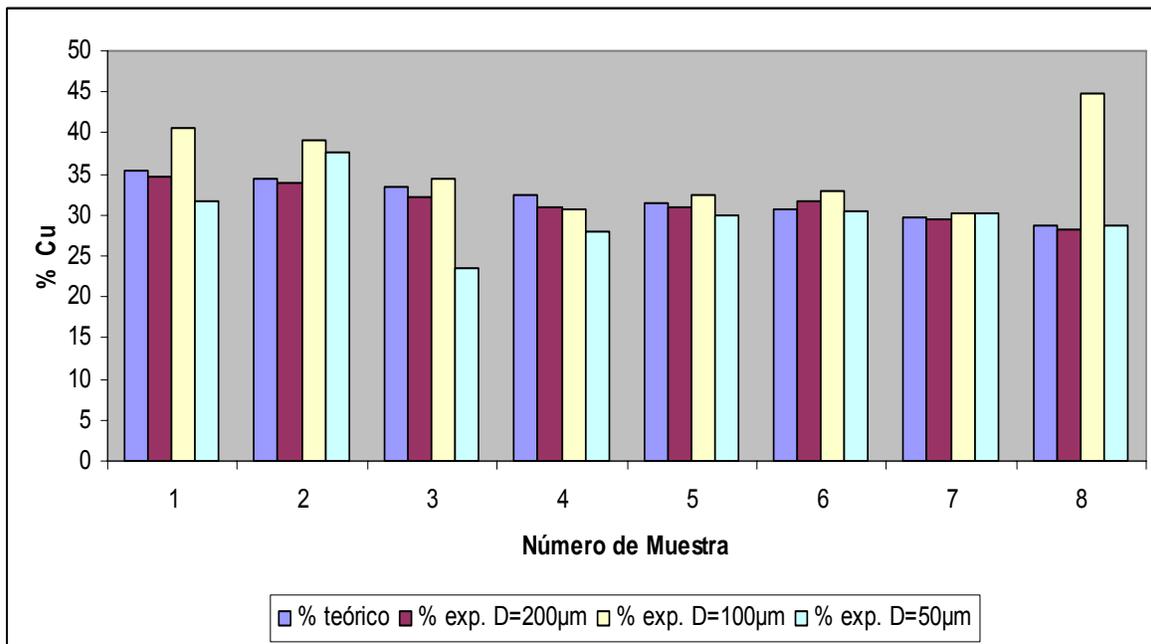
La plata y el zinc están dentro de los parámetros de los valores de referencia prácticamente en los tres diámetros de ablación.

El cobre y el estaño son los que más se salen del rango del valor permitido cuando se utilizan diámetros de ablación de 100 y 50 μm .

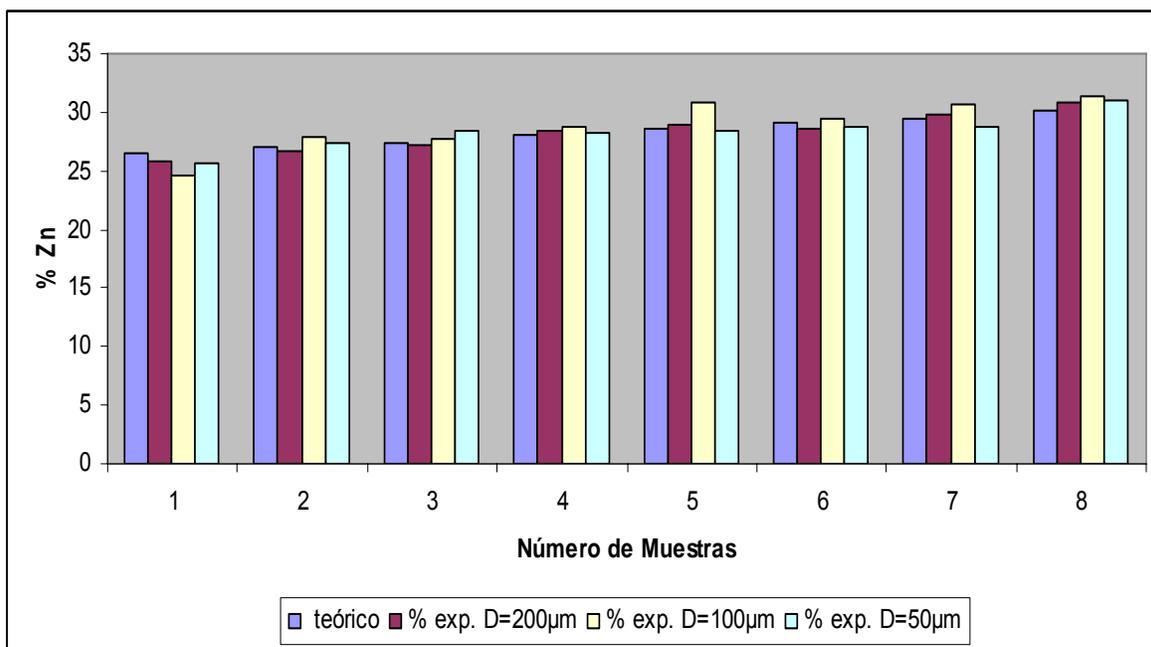


Gráfica 5.32 Comparativo del % de Plata Teórica vs el % Experimental



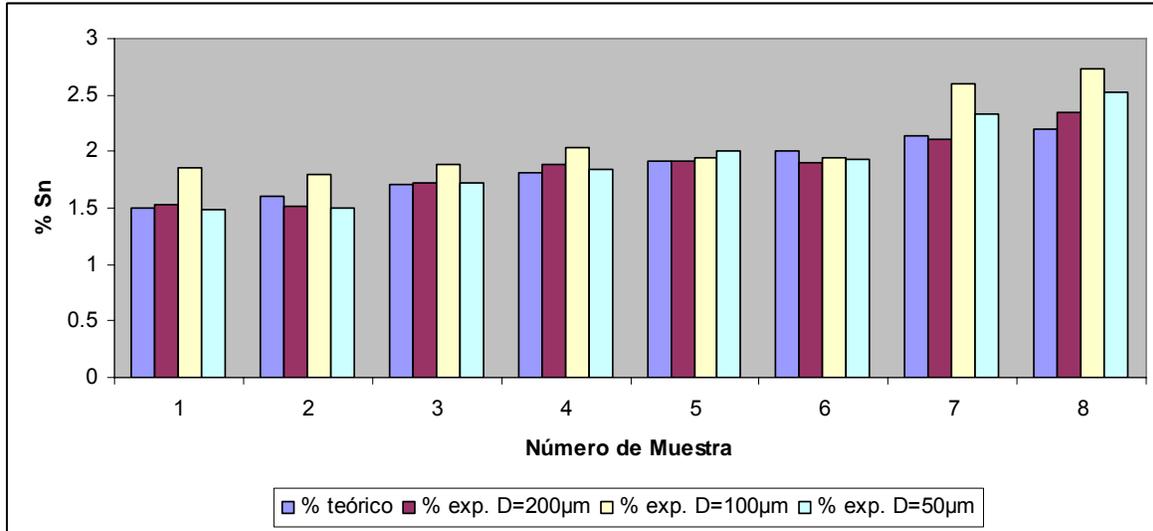


Gráfica 5.33 Comparativo del % de Cobre Teórica vs el % Experimental



Gráfica 5.34 Comparativo del % de Zinc Teórica vs el % Experimental





Gráfica 5.35 Comparativo del % de Estaño Teórica vs el % Experimental

5.6 Interferencias (Físicas, De Matriz e Interelemental)

La interferencia es una de las complicaciones que se pueden presentar en los análisis de los estándares y muestras, en nuestro caso se puede observar, en las figuras 5.1 a 5.4, que no hay interferencias.

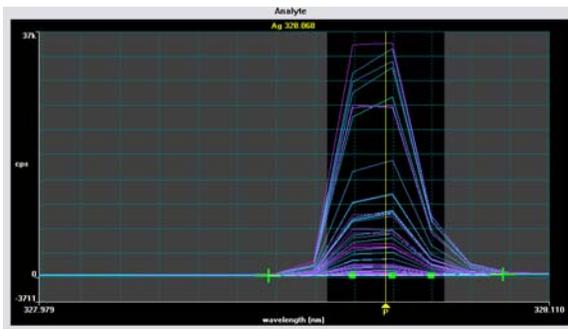


Figura 5.1 Plata

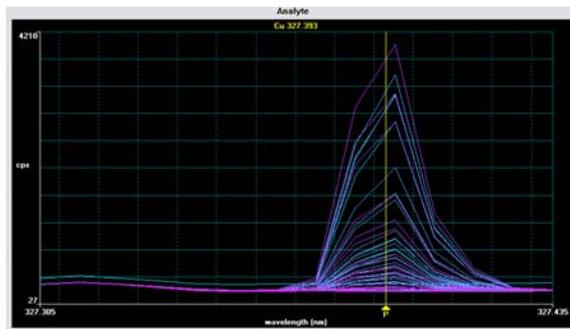


Figura 5.2 Cobre

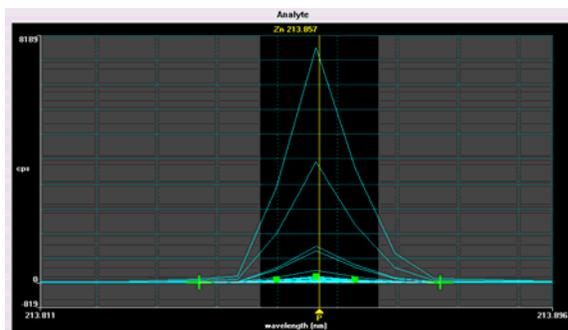


Figura 5.3 Zinc

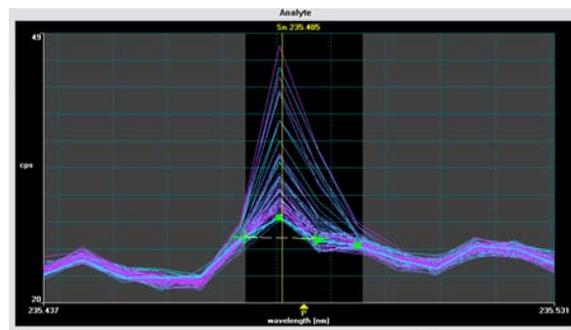


Figura 5.4 Estaño





5.6 Fotografías de las Ablaciones

En la figura 5.5 se observa la zona ablacionada por el láser, con un diámetro de ablación de 50 μm , en el estaño.

En la figura 5.6 observamos la ablación provocada por el láser, con un diámetro de ablación de 200 μm , en el cobre.

En la figura 5.7 vemos la abertura ocasionada por el láser con un diámetro de ablación de 50 μm en la plata.

En la figura 5.8 observamos las dos formas de ablación que se pueden efectuar con el equipo de ablación láser, en forma de línea sencilla o en forma de punto sencillo

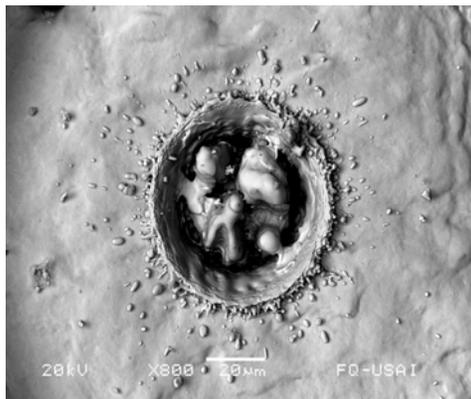


Figura 5.5

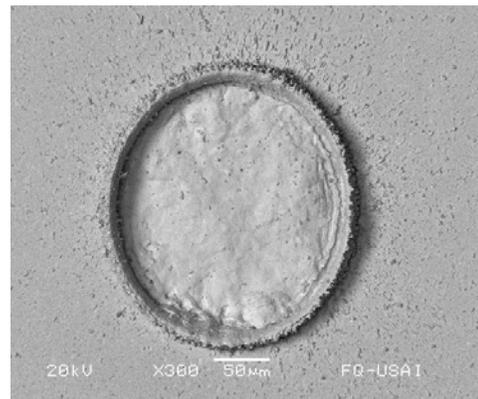


Figura 5.6

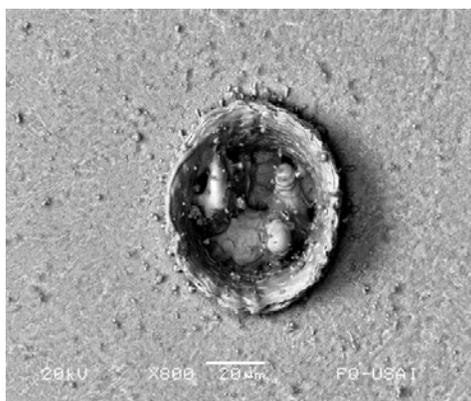


Figura 5.7

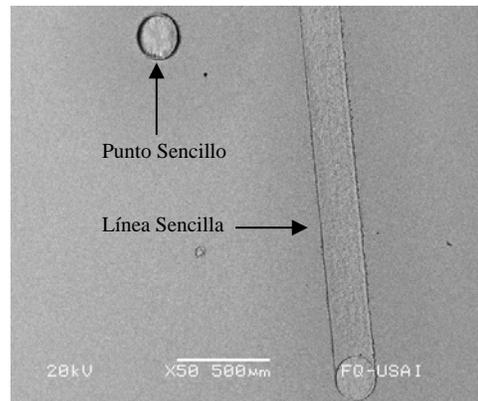


Figura 5.8



Capítulo



Conclusión



Capítulo VI. CONCLUSIÓN

- La manipulación del equipo de Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma y el Láser Acoplado es sencilla, ya que los software son de fácil manejo.
- La preparación de los estándares de calibración es fundamental para que la técnica dé valores confiables.
- La reproducibilidad obtenida con muestras y estándares es adecuada para una técnica de análisis directo.
- El porcentaje de recuperación es mejor en las muestras que se analizaron utilizando una ablación láser con un diámetro de ablación de 200 μm .
- De los tres diámetros de ablación utilizados, aunque todos tuvieron líneas de tendencias y coeficientes de variación parecidos, el que nos arroja valores experimentales concordantes con los teóricos es el diámetro de ablación de 200 μm .
- No se observó interferencias entre elementos y no hay efecto matriz.
- Se logro crear un método para analizar muestras sólidas con la misma matriz.
- El tiempo para la determinación completa del análisis de la muestra es de 2 minutos (después de la calibración y optimización del equipo).





Glosario



Glosario

Altura de la Vista del Plasma: Es la distancia vertical de la bobina de radiofrecuencia al punto en el cual se ve la emisión.

Antorcha: Es un ensamble que comprende tres tubos concéntricos localizados en medio de la bobina de inducción (el plasma se forma en la parte superior de este ensamble).

Argentita: Mineral conformado por Ag_2S .

Bobina: Es un tubo de cobre de 1/8 de pulgada enrollado y en el cual se sostiene el plasma; por su interior circula agua de enfriamiento.

Bobina Tesla: Es un dispositivo electrostático que proporciona los electrones libres para iniciar la ionización del argón.

Cerargirita o Plata Córnea: Mineral conformado por AgCl .

Concentración Equivalente de Fondo (BEC): Es la concentración del analito, expresada en mg/L, que da una emisión de fondo del plasma en la longitud de onda seleccionada.

Concentración Equivalente de Interferencia (IEC): Es la concentración aparente del analito y que en realidad corresponde a la concentración de un interferente, a la longitud de onda del analito.





Flujo de Argón Auxiliar: Es el flujo de argón que se usa para elevar la descarga del plasma arriba de la parte superior del tubo de gas auxiliar.

Flujo de Argón del Nebulizador: Es el flujo de argón que pasa a través del nebulizador.

Flujo de Argón del Plasma: Es el flujo tangencial de argón, el cual se introduce dentro del ensamble de la antorcha, entre los tubos de cuarzo de en medio y exterior.

Intensidad de la Emisión: Es la intensidad de la luz emitida por un elemento a una longitud de onda particular.

Interferencia: Es un efecto especial que provoca que se obtenga un resultado erróneo. En ICP-OES existen las interferencias de matriz y las espectrales de fondo.

Interferencias de Fondo: Son las interferencias más comunes en emisión de ICP; es debida a la presencia de cierto número de líneas de emisión intensas que aparecen debido a las altas temperaturas del plasma.

Interferencias de Matriz: Son aquellas causadas por las diferencias de tensión superficial, viscosidad o sólidos disueltos entre las muestras y los estándares, lo cual afecta a la eficiencia en el transporte de la muestra hacia el plasma.





Localización del Pico: Es la habilidad del espectrómetro para determinar exactamente la posición del pico analítico antes de empezar a obtener las mediciones en este pico.

Límite de Detección: Es la concentración de un elemento que produce una relación de señal a ruido de dos.

Mena: Mineral que tiene una alta cantidad del elemento o compuesto valioso, el cual puede someterse a un beneficio para obtener el concentrado correspondiente.

Mineral: Material natural inorgánico formado por compuestos químicos (en los que predominan sulfuros, óxidos, carbonatos, sulfatos, etc.)

Nebulización: Es una técnica usada para reducir una solución a un aerosol fino.

Plasma: Un plasma es un gas que contiene aproximadamente igual número de iones positivos y electrones, se caracteriza por ser un buen conductor de electricidad y es afectado por un campo magnético.

Plasma Acoplado Inductivamente: Es un plasma que es mantenido por la interacción de un campo oscilatorio de radiofrecuencia y un gas ionizado y alcanza temperaturas muy altas (10000K). La muestra experimenta dentro del plasma temperaturas de 5500 a 8000K.





Pluma: Es la región más alta del plasma donde las temperaturas disminuyen, el aire entra al plasma y donde la emisión espectral se debe a átomos libres y algunas especies moleculares.

Purga: Es la técnica que consiste en hacer pasar argón o nitrógeno a través del camino óptico para remover el oxígeno, el cual atenúa las señales de emisión a longitudes de onda inferiores a 190 nm.

Pirargirita: Mineral conformado por $3\text{Ag}_2\text{S} \bullet \text{Sb}_2\text{S}_3$.

Zona Analítica Normal (NAZ): Es la región del plasma con mayor utilidad analítica y que está localizada arriba de la región IRZ y donde las temperaturas son más altas y donde la emisión espectral se debe principalmente a los iones de la mayoría de los elementos.

Zona de Pre calentamiento: Es la zona más baja del canal principal del plasma.

Zona de Radiación Inicial: Es la segunda zona que se distingue en el canal central del plasma y donde se emiten los átomos analíticos.





Bibliografía



Bibliografía

1. A corrosion Resistant Sample Introduction System for ICP Emission Spectroscopy.

Gordon F. Wallance, Vladimir V. Pirc and Richard D. Ediger.

ICP Application Study N° 16. Perkin-Elmer Co. 1982.

2. A Glossary for Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy.

Anne C. Cerino.

ICP Boletín N° 2. Perkin-Elmer Co.

3. Analytical Chemistry.

Gary D. Christian.

John Wiley and Sons. 4th. ed., 1986.

4. Data Acquisition in Sequential Scanning ICP.

Peter Barret, Chester G. Fisher, III and Thomas W. Barnard.

ICP Application Study N° 14. Perkin-Elmer Co. 1982.

5. ICP or AA? A Guide to the Selection of the Optimum Technique.

T. J. Hanson and R. D. Ediger.

Perkin-Elmer Co. 1980.

6. Optimization of ICP Background Correction Parameters.

R. D. Ediger and F. J. Fernández.

ICP Application Study N° 6. Perkin-Elmer Co. 1979.

7. Some Factors Affecting the Performance of an ICP Sample Introduction System.

Gordon F. Wallace.

Perkin-Elmer Co. Vol. 4 N° 5, 1982.





8. The Selection of Optimun ICP Instrumental Parameters.

R. D. Ediger, W. Stelzer, T. J. Hanson and A. R. Knott.

ICP Application Study N° 8. Perkin-Elmer Co. 1980.

9. Inductively Coupled Plasma Emission. Spectroscopy, Part I, Methodology, Instrumentation and Performance.

J.A.C. Broekaert and P. W. J. M. Boumans, P. W. J. M. Boumaro.

Ed., Joan Wiicy & Sons, Inc., New York, 1987, Chap. 6, p. 296.

10. Doctoral Thesis.

D. Giinther and M. Cackle.

Martin Luther- University Halle-Wittenberg; Halle, Germany, 1990.

11. Chemistry Engineering Science.

O. Levenspiel and W. H. Smith.

1957, vol.6, pag. 227.

12. Laboratory report, Martin-Luther-University.

L. Moenke-Blankenburg and U. Zander.

Halle, Germany, 1988.

13. Principios de Análisis Instrumental.

Skoog, Holler, Nieman.

Mc Graw-Hill, 5ta. Edición, 2000.

14. La plata y sus Beneficios.

Encarnación Moctezuma Guerrero.

Editorial Perla Negra, 1992.





15. La Aventura del Láser.

Rami Arieli; (Versión español: A. Requena, C.Cruz, A. Bastida y J. Zúñiga.
Universidad de Murcia. España.

16. Espectroscopía.

Alberto Requena Rodríguez, José Zuñiga Román.
Editorial Prentice Hall, 2004.

17. Laser Spectroscopy. Basic concepts and instrumentation.

Wolfgang Demtrode , Springer-Verlag, 1996.

18. Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones.

J. Fernández, F. Cussó, R. González y J. García Solé.
Universidad Autónoma de Madrid, 1989.

19. Laser Spectroscopy. Techniques and Applications.

E. Roland Menzel.
Marcel Dekker, Inc. 1995.

20. Modern Spectroscopy.

J. Michael Hollas.
John Wiley & Sons Ltd. 1992.





21. Principios básicos de espectroscopía.

Raymond Chang.

Libros científicos y Técnicos Madrid. 1977.

22. Métodos Instrumentales de Análisis.

Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt, John A. Dean y Fran A. Settle.

Grupo Editorial Iberoamericana, 1988.

23. Laser: Theory and Applications.

K. Thyagarajan y A. K. Ghatak.

Plenum Press, New York 1981.

24. Principles of lasers.

Orazio Svelto.

Plenum Press, New York 1989.

25. Fundamentos de la radiación láser.

Manuel Yuste y Carmen Carreras.

Universidad Nacional de Educación a Distancia. 1992.

26. Programa de espectroscopía de sólidos I.

José García Solé.

Universidad Autónoma de Madrid.





Direcciones de Internet

1. <http://web.mit.edu/redingtn/www/netadv/spectroscopy.html>

Página web del MIT (Massachusetts Institute of Technology) donde se puede obtener información sobre espectroscopía.



2. <http://www.hamamatsu.com>

Página web de la empresa Hamamatsu donde se puede obtener información de los detectores más usuales en espectroscopía.

HAMAMATSU

3. <http://www.drweld.com>

Página web del Dr. Weld donde se puede encontrar información técnica sobre soldadura, así como enlaces con la AWS, SMS, ASME, SAE, ASTM y el AISI



4. <http://brewingtechniques.com/>

Página web de la revista de arte y ciencia a pequeña escala donde se puede consultar información técnica sobre tipos de soldaduras.

BREWINGTECHNIQUES
THE ART AND SCIENCE OF SMALL-SCALE BREWING

