



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**ANÁLISIS DE PLOMO EN POLÍMEROS UTILIZANDO ABLACIÓN LÁSER
ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO
INDUCTIVAMENTE**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

OMAR GUSTAVO GARCÍA LÓPEZ



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: **Profesor: LILIANA VIRGINIA RAQUEL SALDIVAR Y OSORIO**

VOCAL: **Profesor: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS**

SECRETARIO: **Profesor: CIRO ELISEO MARQUEZ HERRERA**

1er. SUPLENTE: **Profesor: ANTONIO HUERTA CERDAN**

2° SUPLENTE: **Profesor: OLIVIA ZAMORA MARTINEZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 103 DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DEL DPTO. DE QUÍMICA ANALÍTICA, EDIFICIO B, LABORATORIO 208 DEL DEPARTAMENTO DE METALURGIA, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, DEPARTAMENTO DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA.

ASESOR DEL TEMA:

IQM. Ciro Eliseo Márquez Herrera

SUSTENTANTE:

Omar Gustavo García López

Agradecimientos

Grandemente a Dios por permitirme haber llegado hasta este momento y brindarme su infinito Amor, paciencia, sabiduría y lucidez para continuar ante diferentes situaciones de mi vida.

A la Máxima casa de Estudios UNAM y en particular a la Facultad de Química quien me acogió entre sus aulas y pastos durante todo este tiempo y donde pasé momentos inolvidables de mi trayectoria académica como es el caso de los extraordinarios e intersemestrales pero también donde conocí a personas que han colaborado en gran manera a mi desarrollo y formación profesional.

Al Ing. Ciro E. Marqués Herrera quien me brindó la oportunidad de trabajar en un excelente equipo de trabajo y me facilitó los primeros encuentros con el campo laboral. Por haber compartido parte de su vida y haber mostrado siempre interés en mi formación le estoy sumamente agradecido.

Al IMP y en particular al M. En C. Antonio Rojas Amaro por haberme facilitado los recursos para poder llevar a cabo la ablación y quien en todo momento presentó gran disposición e interés en apoyar este trabajo.

Al M. en C. Carlos Guzmán de la Casa por haberme brindado su tiempo, espacio y paciencia en la elaboración de los estándares sólidos de plomo en polímeros.

Dedicatoria

En memoria de mi Hermano Martín.

A pesar de que te has ido físicamente sé que me cuidas en todo momento.

Martincito, siempre te llevo en mi corazón.

A mi padre Martiniano García López quien me ha apoyado en todo momento de mi vida y quien me ha enseñado a valorar cada gota de sudor que emana del trabajo y Amor que me tiene. Padre Martín este trabajo y esfuerzo es en gran parte de usted.

Familia

A mi Hermano Israel y a la familia que me ha compartido, mis sobrinos: Juanito y mi princesa Fátima quienes como su padre han estado apoyándome incondicionalmente con sus risas, abrazos, besos, travesuras y compañía. Este trabajo Brother también es tuyo, ya que en todo momento me has cuidado y defendido de las regañadas de papá, me has compartido de tus logros e incluso de tus problemas, porque me has acompañado hasta este momento con ese apoyo incondicional que desde niños haces te estoy en gran manera agradecido.

A mis maestr@s de cada una de las etapas de mi trayectoria académica:

Juanita del kínder

Blanca Estela de la primaria

Mis profesores de la secundaria:

Adelaida Zarate Hernández (Química), Roberto (Electricidad), Oscar (Física), Jorge Mares (Historia).

Profesores de la preparatoria:

Ildefonso (Química y matemáticas), Virginia García López (Economía), Wenceslao David Gloria Bustos (Taekwondo).

Mis profesores de la Carrera.

Juan Manuel de la Rosa Canales, Antonio Huerta Cerdán, Ciro Marqués Herrera, Edgar Onofre, Francisco Javier, Bernardo Morales Hernández, Héctor Vergara, Agustín Tamayo.

Porque me han compartido su conocimiento y me han proporcionado las herramientas para poder ser un excelente profesionista. Sé que olvido nombrar a muchos pero creo que me regresaría la tesis por poner tantas páginas con nombres.

A mis compañeros y amigos durante mi formación académica.

Preparatoria: Adriana Olgún Lara, Roció Jocelyn Pérez, Reyna Martínez, Elisa Martínez Tapia, Irma Romero Mora, Yolanda Leal, Ana Martha Ramírez, Moisés Ramírez, Yesica Esmeralda Carranza, José Luis Segundo,

Facultad de Química

Fernando Álvarez, Marcela Hernández, Abraham Jaimes, Alan Herrera, Jhonatan Hetziel Leiva, Ana Cyrielle Cerón Juárez, Iroel Quintana, Erika Escamilla, Diego Abreu, Javier Flores Hernández, Miguel Morua, Gabriela López....La lista es muy larga y creo que debería poner un link de mi Facebook para no errar tanto y poner la mayor parte posible de compañeros y amigos, con quien compartí el trabajo, viajes, conocimiento, angustias, exámenes, proyectos y todo lo que conlleva ser un estudiante. Sé que alguien se me olvida en estos momentos pero sepa que ha sido parte importante en la culminación de esta etapa.

A cada una de las personas con las cuales tuve la oportunidad de soñar, reír, llorar, amar, vivir y compartir más allá de una amistad...

Nayhelli Santa Sánchez, Blanca Valeria Ramos Sarabia, Berenice Hernández Vallecillo, Pilar Edith Valle Jiménez

Porque ustedes han sido parte de mi madurez y preparación para poder ser un mejor hombre como pareja.

Al regalo más precioso que la vida me ha dado, El Amor, porque me han mandado a un ser maravilloso, de nobles sentimientos, sensible, sencilla, con espíritu de niña pero de una madurez ante la vida totalmente desarrollada, entregada al trabajo, ávida de conocimiento y deseos de superarse y quien me ha apoyado en gran manera para poder hacer todo este trámite un poco tedioso y que sin embargo lo hace con mucho Amor y paciencia. Blanca Paz Díaz mi Amor, Muchísimas gracias por Apoyarme y Estar Junto A mi, espero Dios nos de la oportunidad de permanecer siempre juntos. Te AMO mi AMOR.

Índice

Portada	
Índice	
Justificación	1
Introducción	3
Objetivos.....	4
Hipótesis.....	5
1 Generalidades	6
1.1 Polímeros.....	6
1.1.1 Clasificación de los polímeros.....	7
1.1.2 Procesos de Polimerización	9
1.1.3 Conformado de los polímeros	10
1.1.4 Extrusión.....	10
1.1.5 Moldeo por soplado.....	11
1.1.6 Moldeo por inyección.....	11
1.1.7 Termoformado	11
1.1.8 Calandrado.....	11
1.1.9 Hilado	12
1.1.10 Colado.....	12
1.1.11 Moldeo por compresión.....	12
1.1.12 Moldeo por transferencia	12
1.1.13 Moldeo de inyección por reacción (RIM)	13
1.1.14 Espumas.....	13
1.2 Plomo	13
1.3 Técnicas analíticas para la detección del plomo en polímeros.....	14
1.4 Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado ICP-MS	14
1.4.1 Principios de operación	15
1.4.2 Sistema de introducción de muestra.....	18
1.4.3 Nebulizador	18
1.4.4 Cámara de rocío.....	19
1.4.5 Fuente del plasma.....	20

1.4.6	Ionización de la muestra.....	22
1.4.7	Región de interfase.....	23
1.4.8	Analizadores de Masas.....	24
1.4.9	Analizador de Masas de Cuadruplo.....	24
1.4.10	Detectores de iones.....	26
1.5	Láser.....	26
1.5.1	Historia.....	26
1.5.2	¿Qué es un láser?.....	27
1.5.3	Componentes de un láser.....	28
1.5.4	Medio Activo.....	28
1.5.5	Mecanismo de excitación.....	28
1.5.6	Resonador óptico.....	29
1.5.7	Tipos de Láseres.....	29
1.5.8	Láseres de medio activo gaseoso.....	29
1.5.9	Láseres de estado Sólido.....	30
1.5.10	Láseres de Semiconductores.....	30
1.5.11	Láseres de Colorante.....	31
1.5.12	Láseres de Excímeros.....	32
1.6	Ablación Láser.....	32
2	Desarrollo Experimental.....	36
2.1	Preparación de Estándares Sólidos.....	36
2.2	Digestión por horno de microondas y análisis de estándares por absorción atómica ..	38
2.3	Ablación Láser.....	40
3	Resultados.....	44
4	Análisis y Discusión.....	53
4.1	Optimización del área ablacionada.....	53
4.2	Efecto de la energía del láser.....	54
4.3	Efecto de la frecuencia.....	55
4.4	Ablación de estándares y curva de calibración.....	57
5	Conclusiones.....	60
6	Bibliografía.....	61

Justificación

El análisis de metales pesados (**Pb**, As, Sb, Se, Hg), presentes en diferentes materiales de uso y consumo cotidiano, tales como los juguetes, ha sido de sumo interés en los últimos años debido al impacto, que se ha encontrado que tiene en la longevidad del ser humano ⁽¹⁾ ⁽²⁾. Esto ha llevado a que tanto la industria como diferentes áreas de investigación implementen y/o desarrollen técnicas analíticas que permitan llevar a cabo un análisis cuantitativo de los elementos ya mencionados.

Los métodos clásicos de análisis elemental como lo son absorción y emisión atómica, así como espectrometría de masas, requieren que la muestra se encuentre en solución o en estado gaseoso, haciendo que la **preparación de la muestra**, como lo es en la mayoría de las técnicas analíticas, consuma alrededor del 80-90% del tiempo total del análisis. La etapa de preparación además puede requerir de diferentes reactivos que pueden ser agresivos para el instrumento y que requieren de medidas de seguridad más estrictas, como es el caso de HF y H₃ClO₄^{**}. Sumado a las desventajas mencionadas, existe otra etapa que consume tiempo, material, y un equipo de trabajo adicional, esto es el **Muestreo**, ya que en el caso de los polímeros y en particular de los juguetes, la cantidad de colores y materiales que pueden estar presentes en una pieza son muy diversos y en ocasiones se encuentran en una mínima proporción, lo cual hace que la muestra recolectada de un solo juguete no sea suficiente para llevar a cabo la preparación de la muestra, teniendo como consecuencia la destrucción de más ejemplares.

Por lo anterior, en el presente trabajo se propone un sistema alternativo de **introducción de muestra** acoplado a un espectrómetro de plasma masas, en el que los problemas tales como, la cantidad de muestra requerida para el análisis y la etapa de digestión sean minimizados. Este sistema es conocido como ablación láser acoplado a espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente o por sus siglas en inglés LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass

Spectrometry), el cual ha sido propuesto en diferentes áreas, tales como la ambiental, geológica, ciencia de materiales entre otras, para el análisis cualitativo y cuantitativo de elementos traza. Cabe mencionar que para este último caso se requiere de **estándares sólidos** para poder llevar a cabo la cuantificación, para lo cual se propone una metodología para la elaboración de estándares sólidos en matriz polimérica, por la poca disponibilidad en el mercado, y que nos permitan llevar a cabo el análisis cuantitativo.

Introducción

La ablación con láser en conjunto con Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (LA-ICP-MS por sus siglas en inglés) es una técnica analítica que minimiza los problemas existentes en la introducción de la muestra. Usando ablación con láser es posible analizar muestras en un plasma seco con un mínimo de interferencias relacionadas con oxígeno e hidrógeno y mejorar las características de operación del plasma. Los límites de detección son bajos y alta sensibilidad.

Para el caso de un sistema de ablación-láser analítico una muestra sólida se coloca en una platina fija o móvil dentro de una cámara conocida como cámara de ablación. La superficie de la muestra a analizar se puede observar por medio de un microscopio. La radiación coherente del láser de estado sólido con una energía < 1 Joule se enfoca sobre la muestra, de esta manera se logra la evaporación de la muestra del orden de picogramos a microgramos de cantidad de sustancia. Esta muestra evaporada se transporta hacia el ICP-MS donde se lleva a cabo la excitación de los elementos presentes en la muestra y el análisis espectroscópico de la señal producida. Con la masa desprendida se pueden realizar análisis cuantitativos si se cuenta con los estándares correspondientes o análisis cualitativos por observación de la señal.

En el presente trabajo se busca encontrar las condiciones más estables de ICP-MS y láser de estado sólido Nd:YAG (voltaje y frecuencia) que permitan cuantificar el plomo en polietileno de alta densidad. Para llevar a cabo dicho propósito se elaborarán estándares sólidos de plomo con diferentes concentraciones, esto debido a la poca disponibilidad de estándares comerciales, con los cuales se desarrollará el estudio. Los resultados serán comparados con el método clásico de análisis, es decir llevando a cabo la digestión del polímero y consecuentemente el análisis por absorción y emisión atómica.

Objetivos

General

- Desarrollar un método analítico para cuantificar el contenido de plomo en polímeros utilizando ablación láser acoplado a ICP-MS

Específicos

- Generar estándares sólidos de Plomo en HDPE.
- Establecer las condiciones de robustez del plasma.
- Establecer las condiciones de operación de láser (frecuencia, potencia y área ablacionada).
- Seleccionar la masa de plomo que se adapte mejor a la técnica propuesta.
- Crear una curva de calibración y evaluarla.
- Obtener resultados de una muestra real

Hipótesis

Si las condiciones del plasma se optimizan, entonces el sistema tolerará la introducción de muestra ablacionada sin apagarse.

Si las condiciones de ablación se optimizan entonces la señal variará proporcionalmente con el aumento del área, frecuencia y energía.

Si se obtienen las condiciones adecuadas del acoplamiento LA-ICP-MS y usan los estándares de plomo en plástico se podrá analizar plomo en muestras comerciales de polímeros.

1 Generalidades

1.1 Polímeros

Los polímeros se utilizan en un número sorprendente de aplicaciones, incluyendo juguetes, aparatos domésticos, elementos estructurales y decorativos, recubrimientos, pinturas, adhesivos, llantas de automóvil, espumas y empaques. Los polímeros son a menudo utilizados como fibra y como matriz en compuestos.

Los polímeros comerciales o estándar son materiales ligeros resistentes a la corrosión, de baja resistencia mecánica y rigidez, y no son adecuados para uso a altas temperaturas. Sin embargo, son relativamente económicos y fácilmente conformables en una diversidad de formas, desde bolsas de plástico a engranes y tinas de baño. Los polímeros ingenieriles están diseñados para dar una mejor resistencia o mejor rendimiento a temperaturas elevadas. Estos últimos se producen en cantidades relativamente pequeñas y son costosos. Algunos de los polímeros ingenieriles pueden funcionar a temperaturas tan altas como 350°C; otros, usualmente en forma de fibra, tienen resistencias superiores a las del acero⁽³⁾.

En el sentido etimológico, la palabra “polímero” deriva del griego poli y meros, que significan muchas y partes, respectivamente, en contraste con “monómero” (mono significa uno). El término macromolécula se suele utilizar también con el mismo significado que el de polímero; lo mismo sucede con la expresión cadena polimérica. Y para complementar esta definición etimológica, a continuación se dan dos definiciones un poco más detalladas de lo que es un polímero.

- Con el nombre de polímero se define toda sustancia constituida por moléculas que se caracterizan por la repetición (despreciando extremos finales, ramificaciones y otras irregularidades de relativamente menor importancia) de uno o más tipos de unidades estructurales. Se trata de cadenas muy largas (o también redes) en la que muchos átomos están alineados uno junto a otro. Los

monómeros son, por tanto, sustancias químicas de bajo peso molecular capaces de reaccionar consigo mismo o con otra sustancia para formar un polímero ⁽⁴⁾.

- Un polímero es una gran molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, en otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad estructural del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero ⁽⁵⁾.

Los enlaces covalentes de los polímeros son los mismos que los de las moléculas normales. La única diferencia de los polímeros con las moléculas normales es el tamaño de aquéllos, el cual introduce efectos muy especiales.

Los polímeros, que abarcan materiales tan diversos como los plásticos, el hule o caucho y los adhesivos, son moléculas orgánicas gigantes en cadena, con pesos moleculares desde 10,000 hasta más de 1,000,000 g/mol.

La longitud de la cadena polimérica viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se llama grado de polimerización (DP). El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización ⁽⁵⁾.

1.1.1 Clasificación de los polímeros

Hay varias formas de clasificar los polímeros. La clasificación se basa en varias consideraciones. La fuente de polímero, es decir, naturales o sintéticos, el tipo de proceso de polimerización utilizado en la síntesis, la naturaleza y el tipo de cadena y el comportamiento de estado sólido de las cadenas de polímero. Los diferentes sistemas de clasificación pueden resumirse como se muestra a continuación ⁽⁶⁾.

- Naturales, sintéticos y modificados
- Adición y condensación
- Homocadena y Policadena
- Monodispersados y Polidispersados
- Orgánicos e Inorgánicos
- Homopolímeros y copolímeros
- Lineales, ramificados entrecruzado
- Cargados y Sin carga
- Termoplásticos, termoestables
- Fibras plásticas y elastómeros
- Cristalino y amorfo

Sin embargo, el método más usado para describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico, es decir en: termoplásticos, termoestables elastómeros.

Los **polímeros termoplásticos** se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas o *monómeros* y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso. Los polímeros termoplásticos se pueden reciclar con facilidad.

Los **polímeros termoestables** están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Los termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados.

Los **elastómeros**, incluyendo el caucho, tienen un comportamiento intermedio, en el cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanentemente.

La polimerización es el proceso mediante el cual moléculas más pequeñas se unen para crear estas moléculas gigantes

1.1.2 Procesos de Polimerización

Los procesos de polimerización fueron divididos por Flory (1953) y Carothers (1940) en dos grupos conocidos como polimerización de condensación y de adición o, en una terminología más precisa, polimerización de reacción por etapas y de reacción en cadena⁽⁴⁾.

La polimerización de condensación o de reacción por etapas es por completo análoga a la condensación de los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero, la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada; se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad de altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y los productos.

La polimerización por adición o de reacción en cadena implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él quedando un electrón desapareado. En un tiempo muy breve (comúnmente en algunos segundos o menos) muchos más monómeros se suman sucesivamente a la cadena que crece. Finalmente, dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas poliméricas.

Con algunas excepciones, los polímeros formados por reacciones en cadena contienen solamente átomos de carbono en la cadena principal (polímeros de homocadena), mientras que los polímeros obtenidos por reacciones escalonadas pueden tener otros

átomos cuyo origen está en los grupos funcionales del monómero, como parte de la cadena (polímeros de heterocadena).

1.1.3 Conformado de los polímeros

Hay varios métodos para producir formas con polímeros, incluyendo el moldeo, la extrusión y la fabricación de películas y fibras. Las técnicas que se utilizan para conformar polímeros dependen en gran medida de la naturaleza del mismo, en particular si es termoplástico o termoestable.

La mayoría de las técnicas son utilizadas para conformar los polímeros termoplásticos. El polímero es calentado a una temperatura de trabajo (dependiendo del polímero por arriba de la temperatura de transición T_g o temperatura de fusión) de tal manera que se haga plástico o líquido. Entonces, es vaciado o inyectado en un molde para producir la forma deseada. Los elastómeros termoplásticos se pueden conformar de la misma manera. En estos procesos, el material de desecho puede reciclarse fácilmente, minimizando así el desperdicio.

Para los polímeros termoestables se utilizan pocas técnicas de conformado, ya que una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados, ya no se pueden conformar más. Después de la vulcanización, los elastómeros tampoco pueden ser conformados adicionalmente. En estos casos, el material de desecho no puede ser reciclado.

1.1.4 Extrusión

Un mecanismo de tornillo empuja al termoplástico caliente a través de un dado abierto, que produce formas sólidas, películas, tubos e incluso bolsas de plástico. La extrusión puede utilizarse para recubrir conductores y cables, ya sea con termoplásticos o con elastómeros.

1.1.5 Moldeo por soplado

Una forma hueca de termoplástico, conocida como **preforma**, es introducida en un molde y mediante la presión de un gas se expande hacia las paredes del molde. Este proceso es utilizado para producir botellas de plástico, recipientes, tanques para combustible automotriz y otras formas huecas.

1.1.6 Moldeo por inyección

Los termoplásticos que se calientan por encima de la temperatura de fusión o de la de transición vítrea pueden ser forzados a entrar en un molde cerrado para producir una pieza. Este proceso es similar al moldeo por fundición a presión de los metales. Un émbolo o algún mecanismo especial de tornillo presión para obligar al polímero caliente a entrar en el dado. Una amplia variedad de productos, como vasos, peines, engranes y botes de basura se pueden producir de esta manera.

1.1.7 Termoformado

Las hojas de polímero termoplástico que son calentadas hasta llegar a la región plástica se pueden conformar sobre un dado para producir diversos productos, tales como cartones para huevo y paneles decorativos. El conformado se puede efectuar utilizando dados, vacío y aire a presión.

1.1.8 Calandrado

En una calandra se vierte plástico fundido en un juego de rodillos con una pequeña separación. Los rodillos, que pudieran estar grabados con algún dibujo, presionan al material y forman una hoja delgada del polímero, a menudo cloruro de polivinilo. Productos típicos de este método incluyen losetas de vinilo para piso y cortinas para regadera.

1.1.9 Hilado

Se pueden producir filamentos, fibras e hilos mediante el hilado. El polímero termoplástico fundido se empuja a través de un dado, que contiene muchas perforaciones pequeñas. El dado, conocido como **hilador** puede girar y producir un hilado. En algunos materiales, incluyendo el nylon, la fibra puede ser posteriormente estirada para alinear las cadenas a fin de que queden paralelas al eje de la fibra; este proceso incrementa su resistencia.

1.1.10 Colado

Muchos polímeros se pueden colar en moldes dejando que se solidifiquen. Los moldes pueden ser placas de vidrio, para producir hojas de plástico gruesas, o bandas de acero inoxidable para colado continuo de hojas más delgadas. Un proceso especial de colado es el *moldeo centrífugo*, en el cual el polímero fundido se vacía en un molde que gira sobre dos ejes. La acción centrífuga empuja al polímero contra las paredes del molde, produciendo una forma delgada como el techo de un remolque para acampar.

1.1.11 Moldeo por compresión

Las piezas termoestables frecuentemente se forman mediante la colocación del material sólido en un dado caliente antes de la formación de los enlaces cruzados. La aplicación de altas presiones y temperaturas hace que el polímero llegue a la temperatura de trabajo, llene el dado y de inmediato se empiece a endurecer. Con este proceso se pueden producir pequeñas carcasas eléctricas, así como defensas, cofres y paneles laterales para automóviles.

1.1.12 Moldeo por transferencia

En el moldeo por transferencia de polímeros termoestables se utiliza una doble cámara. El polímero en una de las cámaras es calentado a presión. Una vez fundido se inyecta en la cavidad del dado adyacente. Este proceso permite que algunas de las ventajas del moldeo por inyección puedan ser usadas con polímeros termoestables.

1.1.13 Moldeo de inyección por reacción (RIM)

Los polímeros termoestables en forma de resina líquida, primero se inyectan en una mezcladora y a continuación directamente en un molde caliente para producir una forma. El conformado y curado ocurren de manera simultánea dentro del molde. En el moldeo reforzado de inyección por reacción (RRIM), un material reforzante, en forma de partículas o fibras cortas se introduce en la cavidad del molde y es impregnado por las resinas líquidas, para producir un compuesto.

1.1.14 Espumas

Se pueden producir productos de poliestireno, poliuretano, polimetilmetacrilato y otros polímeros que finalmente contengan espacios huecos. Una de las formas se produce en pequeñas bolitas que frecuentemente contienen un agente espumante, que al ser calentado se descompondrá generando nitrógeno, bióxido de carbono, pentano o algún otro gas. Durante este proceso de preexpansión, las bolitas aumentan de área tanto como 50 veces y se hacen huecas. A continuación, las bolitas preexpandidas se inyectan dentro de un dado, para unir las a fin de formar productos excepcionalmente ligeros, con densidades de sólo 0.02 g/cm³. Los vasos, empaques y aislamientos de poliestireno expandido (incluyendo styrofoam), son algunas de las aplicaciones para las espumas.

1.2 Plomo

El plomo es un metal gris, blando y maleable que se obtiene por fundición o refinación de las minas o secundariamente por el reciclamiento de los materiales de desechos que contengan plomo, como por ejemplo de las baterías de los automóviles. La intoxicación por plomo ocurre luego de la exposición a este metal; éste tiene muchos usos y fuentes como puede ser la batería de los autos ya mencionados, aditivos en la gasolina, revestimientos de cables, producción de tuberías, cisternas, protección de materiales expuestos a la intemperie, fabricación de municiones, pigmentos para pinturas y barnices, fabricación de cristales, esmaltado de cerámicos, *litargirio (PbO)*,

soldaduras de latas, antisépticos (agua blanca de Codex,). El tetraetilo y tetrametilo de plomo se utilizan como aditivos antidetonantes de gasolina, contribuyendo a la contaminación ambiental. Las fundiciones de plomo, la fabricación y desarmado de baterías para autos y la industria de la cerámica constituyen la principal fuente de intoxicación laboral de nuestro medio. **Antes de 1970 en los Estados Unidos las Pinturas** contenían plomo, lo cual presentó un problema grave en su momento, ya que los niños ingerían las cascarillas de pintura que se desprendían de las paredes y se desarrollaba la intoxicación ⁽⁷⁾.

1.3 Técnicas analíticas para le detección del plomo en polímeros

Mientras que la mayoría de las técnicas espectroscópicas (IR, UV, RMN, XRF, Raman)¹ se utilizan para el estudio y caracterización de moléculas o iones en su entorno cristalino, la espectroscopía de emisión y absorción atómica así como espectrometría de masas se usan casi exclusivamente para el análisis de átomos. Por consiguiente, la técnica resulta casi insuperable como método de análisis elemental de metales ⁽⁸⁾.

1.4 Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado ICP-MS

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica analítica que realiza análisis elemental con una excelente sensibilidad. El equipo ICP-MS utiliza un plasma de argón (ICP) como fuente de ionización y un espectrómetro de masas (MS), usualmente con un filtro de masas de cuadrupolos para separar los iones producidos. Puede medir simultáneamente la mayoría de elementos de la tabla periódica y determinar concentraciones del analito hasta niveles de partes por trillón (ppt). Puede funcionar para análisis cualitativos, semicuantitativos, cuantitativos, y calcular las relaciones isotópicas en muestras acuosas.

¹ Infrarrojo, ultravioleta, resonancia magnética nuclear, fluorescencia de rayos X

1.4.1 Principios de operación

Hoy en día hay un número de diferentes diseños disponibles de ICP-MS que comparten muchos componentes similares, como son, nebulizador, cámara de rocío, antorcha del plasma y detector, pero pueden diferir muy significativamente en el diseño de la interfase, sistema de enfoque de iones, dispositivo de separación de masas y cámara de vacío. En la siguiente figura se muestran los componentes básicos de los cuales consta un sistema ICP-MS.

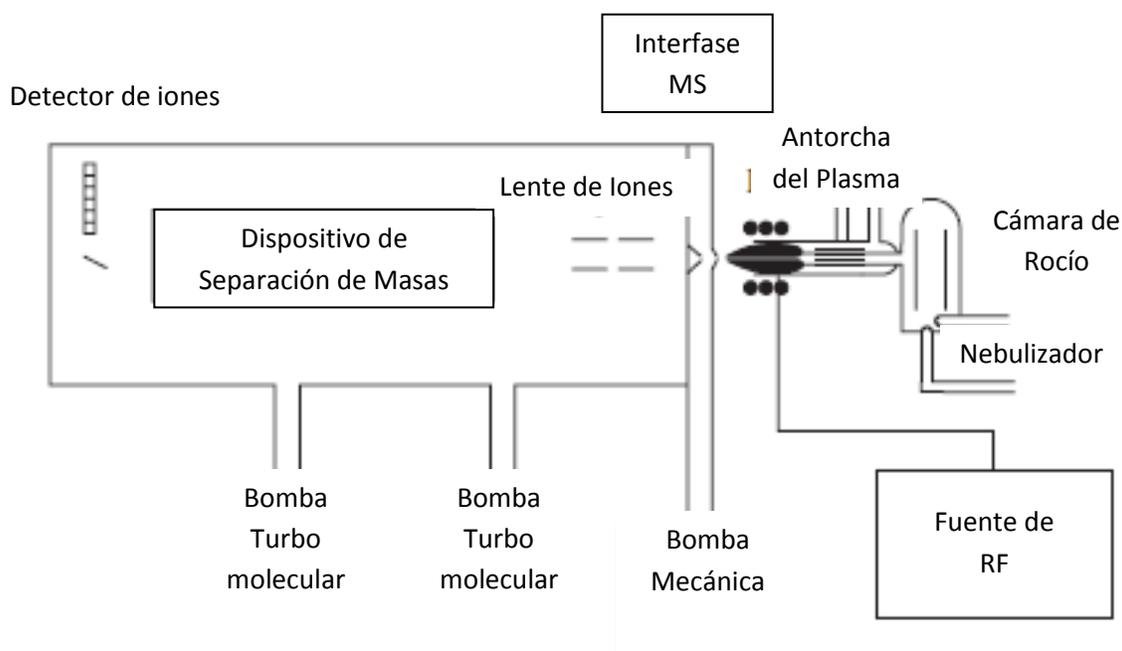


Ilustración 1-1 Componentes básicos de un ICP-MS ⁽⁹⁾

La muestra usualmente de forma líquida, se bombea a 1mL/min, con una bomba peristáltica, en la mayoría de los casos, al nebulizador donde se convierte en un aerosol muy fino con un flujo de argón de aproximadamente 1L/min. Las gotitas finas del aerosol, que representan sólo el 1-2% de la muestra son separadas de gotitas más grandes por la cámara de rocío. Las gotitas finas entonces emergen del tubo de salida de la cámara de rocío y son transportadas a la antorcha del plasma mediante un inyector de muestra. El plasma es formado de la misma forma que en los equipos de

ICP-OES, es decir por la interacción de un campo magnético intenso (producido por radiofrecuencia (RF) pasando a través de una bobina de cobre) en un flujo tangencial de gas (normalmente argón), alrededor de 15L/min fluyendo a través de un tubo concéntrico de cuarzo (antorcha). Esto tiene como consecuencia ionizar el gas, que cuando se da un chispazo con una fuente de electrones de alto voltaje forma una descarga de plasma de muy alta temperatura (alrededor de 10,000K) en el extremo abierto del tubo. Sin embargo, aquí es donde las semejanzas terminan. En el ICP-MS la antorcha del plasma, que está posicionada horizontalmente, es usada para generar iones cargados positivamente y no fotones. De hecho, hace todo lo posible por detener a los fotones y evitar que alcancen al detector ya que tienen el potencial de aumentar el ruido de la señal. Una vez que los iones son producidos en el plasma, son dirigidos al espectrómetro de masas por la región de interfase que está mantenida en un vacío de 1-2 Torr con una bomba mecánica. Esta región de interfase consiste de dos conos metálicos (usualmente de níquel), llamado el muestreador y un cono "skimmer", cada uno con un pequeño orificio (0.6-1.2mm) para permitir el paso de los iones a través de la óptica de iones donde serán conducidos hasta el dispositivo de separación de masas. La región de interfase es una de las áreas más críticas en un Espectrómetro de Masas ICP, porque los iones deben ser transportados eficientemente y con una integridad eléctrica del plasma que está a presión atmosférica (760 Torr), a la región del analizador espectrómetro de masas, que está aproximadamente a 10^{-6} Torr. Desafortunadamente, hay un acoplamiento capacitivo entre la bobina de radiofrecuencia RF y el plasma, produciendo una diferencia de potencial de unos pocos cientos de voltios. Si esto no es eliminado, una descarga eléctrica (llamada descarga eléctrica o efecto secundario emergente) podría ocurrir entre el plasma y el cono muestreador. Esta descarga podría incrementar la formación de especies de interferencia y también afectar dramáticamente la energía cinética de los iones que están entrando al espectrómetro de masas, haciendo la optimización de la óptica muy errática e impredecible. Por esta razón, es absolutamente crítico que la carga secundaria sea eliminada por una conexión a tierra de la bobina de radiofrecuencia.

Una vez que los iones se han extraído correctamente de la región de la interfase, se dirigen a la cámara principal de vacío por una serie de lentes electrostáticas, llamada óptica de iones. El vacío que operan en esta región se mantiene en alrededor de 10^{-3} Torr con una bomba turbomolecular. Hay diferentes diseños de la región de óptica de iones, pero todas tienen la misma función, que es centrar electrostáticamente el haz de iones hacia el dispositivo de separación de masa, mientras detiene los fotones, las partículas y las especies neutras para que no lleguen al detector.

El haz que contiene todos los analitos y iones de la matriz que sale de la óptica de iones pasa ahora al corazón del espectrómetro de masas, el dispositivo de separación de masas, que se mantiene a un vacío de funcionamiento de aproximadamente 10^{-6} Torr con una segunda bomba turbomolecular. Hay diferentes dispositivos de separación de masas, todos ellos con sus fortalezas y debilidades. Tres de los tipos más comunes son de cuadrupolo, el sector magnético y la tecnología de tiempo de vuelo, pero básicamente tienen el mismo propósito, que es permitir que los iones del analito de una relación particular en masa-carga pasen a través del detector para filtrar todos los no analitos, interferencias y los iones de la matriz. Dependiendo del diseño del espectrómetro de masas, se trata de cualquiera de los procesos de exploración, donde los iones llegan al detector en una forma secuencial o un proceso simultáneo donde los iones o muestra se detectan al mismo tiempo.

La mayoría de los instrumentos de cuadrupolo hoy en día también se venden con interfase de celdas de colisión-reacción. Esta tecnología ofrece una nueva manera de minimizar las interferencias "espectrales" poliatómicas purgando un gas en la celda provocando las colisiones con iones y mecanismos de reacción para reducir el impacto de la interferencia iónica.

El proceso final es convertir los iones en una señal eléctrica con un detector de iones. El diseño más común usado hoy en día se llama detector dínodo discreto, que contiene una serie de dínodos de metal a lo largo de la longitud del detector. En este diseño, cuando los iones emergen del filtro de masas, inciden sobre el primer dínodo y se

conviertan en electrones. Como los electrones son atraídos al siguiente dínodo, se lleva a cabo la multiplicación del electrón, lo que resulta en un flujo muy alto de electrones que salen del dínodo final. Esta señal electrónica es procesada por el sistema de manejo de datos en la forma convencional y se convierte en la concentración del analito utilizando estándares de calibración ICP-MS. La mayoría de los sistemas de detección pueden manejar hasta ocho órdenes de rango dinámico², lo que significa que puede utilizarse para analizar muestras de los niveles de ppt hasta ppm.

1.4.2 Sistema de introducción de muestra

La mayoría de aplicaciones en ICP-MS involucra el análisis de muestras líquidas, sin embargo la técnica ha sido adaptada en los últimos años para manejar muestras sólidas (ablación láser), la cual se detalla en el capítulo 5 de este trabajo.

Hay muchas formas diferentes de introducir un líquido a un ICP-MS, pero todas ellas logran básicamente el mismo resultado, que es generar un aerosol fino de la muestra para que se pueda ionizar en la descarga del plasma. La introducción de la muestra ha sido llamada “el talón de Aquiles” de ICP-MS, porque es considerado el componente más débil del instrumento. Sólo del 2-5% de la muestra llega a la zona del plasma, dependiendo de la matriz y el método de introducción de la muestra.

La forma tradicional de introducir una muestra líquida en un plasma analítico puede ser considerado como dos eventos separados: La generación de aerosol usando un nebulizador y la selección o clasificación de gotas usando una cámara de rocío.

1.4.3 Nebulizador

El diseño más común usado para ICP-MS es el nebulizador neumático que usa una fuerza mecánica de un flujo de gas (normalmente argón a una presión de 20-30psi) para generar el aerosol de la muestra. Algunos de los diseños más populares de nebulizadores neumáticos incluyen al concéntrico, microconcéntrico, micro flujo y flujo

² El intervalo de concentración en que es aplicable un método analítico: Rango dinámico =LOL /LOQ (limite de rango lineal/ limite de cuantificación)

cruzado. Generalmente están hechos de vidrio, pero hay otros materiales como los polímeros que se están volviendo más populares, particularmente para muestras altamente corrosivas y aplicaciones especializadas. Debe ser enfatizado en este punto que nebulizadores diseñados para ICP-OES están lejos del ideal para uso con ICP-MS. Este es el resultado de una limitación en la cantidad total de sólidos disueltos que pueden ser introducidos en el área de interfase del ICP-MS, ya que el orificio de los conos “skimmer” y muestreador usados en ICP-MS son pequeños (~0.6-1.2mm), los componentes de la matriz deben mantenerse generalmente debajo de 0.2%, aunque concentraciones altas de algunas matrices pueden ser toleradas por el sistema.

Los nebulizadores neumáticos más comunes utilizados en ICP-MS son el concéntrico y el de flujo cruzado. El nebulizador de diseño concéntrico es el más ampliamente usado para muestras limpias, mientras que el de flujo cruzado es generalmente más tolerante a muestras que contienen elevadas cantidades de sólidos y partículas de material.

1.4.4 Cámara de rocío

Hay básicamente dos diseños comerciales que son utilizados hoy en día para instrumentación de ICP-MS; de doble paso y cámara de rocío ciclónica. El de doble paso suele no ser el más común, al contrario de la cámara de rocío ciclónica que va ganando popularidad rápidamente. La función de la cámara de rocío es desechar las gotitas más grandes del aerosol y también para suavizar los pulsos de nebulización producidos por la bomba peristáltica, si es usada. Además, algunas cámaras de rocío para ICP-MS están externamente enfriadas para lograr una estabilidad térmica de la muestra y para reducir la cantidad de solvente que va a ir dentro del plasma.



Ilustración 1-2. Cámara ciclónica

1.4.5 Fuente del plasma

Los ICPs son considerablemente el tipo de fuentes de plasma comercial más común usado hoy en día en instrumentación de Emisión Óptica (ICP-OES) y Espectrometría de Masas (ICP-MS). Sin embargo no fue siempre de esa forma, al inicio, cuando se estaba buscando la fuente ideal del plasma para su uso en estudios de espectrometría no estaba claro que el proceso vendría a ser el más exitoso. Además de los ICPs, algunas otras nuevas fuentes de plasma desarrolladas fueron plasmas de corriente directa (DCPs) y plasmas inducidos por microondas (MIPs).

A continuación se describe el proceso de formación del plasma por acoplamiento inductivo o ICP, el cual fue utilizado en el presente trabajo.

Primero un flujo de argón tangencial es dirigido entre el tubo exterior e interior de una antorcha de cuarzo. Una bobina cargada (usualmente de cobre) rodea a la antorcha y está conectada a un generador de radiofrecuencia (RF). Cuando la potencia de la RF (típicamente 750-1500W, dependiendo de la muestra) se aplica a la bobina, oscila una corriente alterna dentro de la bobina a una tasa correspondiente a la frecuencia del generador. En la mayoría de los generadores de ICP, esta frecuencia es superior a 27 o 40 MHz. Esta oscilación de la corriente en la bobina causa un campo electromagnético intenso que se crea en el área superior de la antorcha. Con el argón

fluyendo a través de la antorcha, se aplica una descarga de alto voltaje (chispa) al gas causando que algunos electrones se desprendan del gas argón. Estos electrones que son alcanzados y acelerados por el campo magnético chocan con otros átomos de argón desprendiendo aún más electrones. Esta ionización por colisión inducida del argón continúa en una reacción en cadena, dejando al gas en átomos de argón, iones de argón y electrones, formando lo que se conoce como plasma acoplado inductivamente (ICP).

Fuente del Plasma

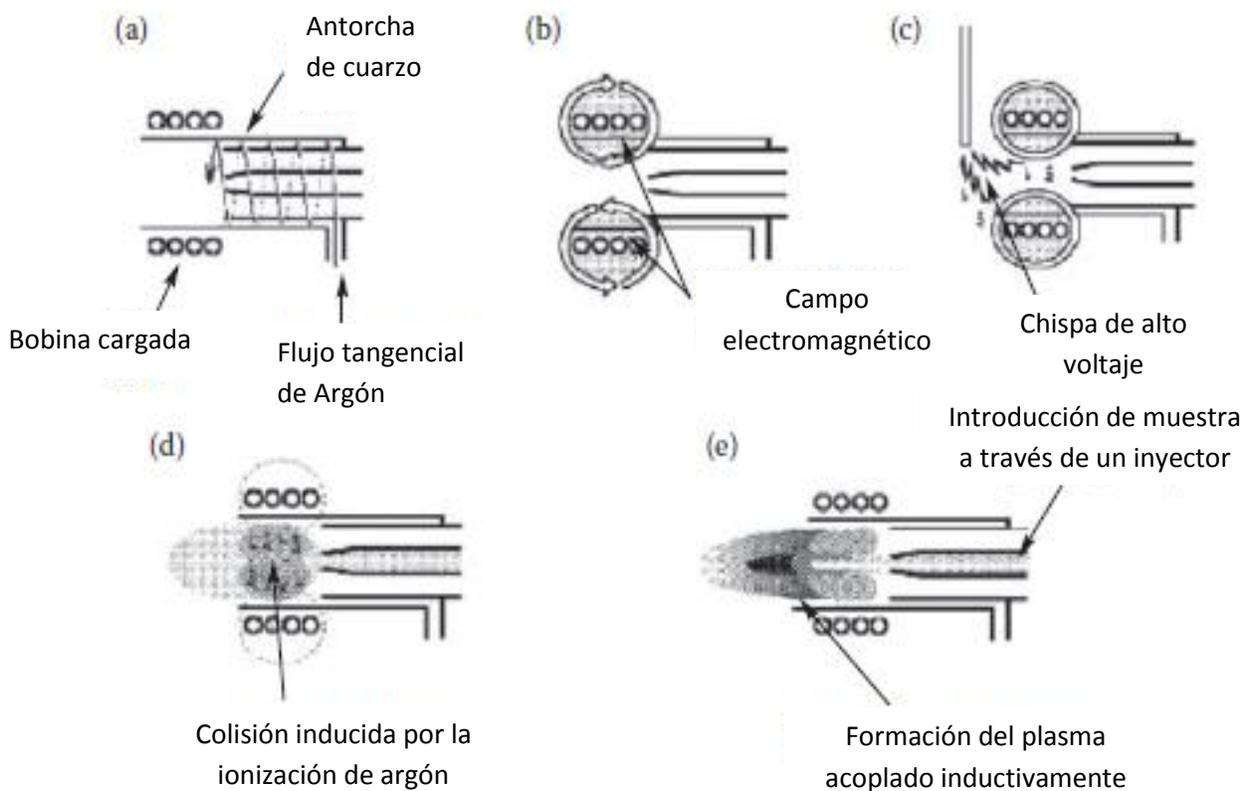


Ilustración 1-3. Esquema de los componentes y formación de un icp. A) un flujo tangencial de argón pasa entre el tubo exterior y central de la antorcha de cuarzo. B) se aplica la potencia de rf a la bobina produciendo un fuerte campo magnético. C) una chispa de alto voltaje produce electrones libres. D) los electrones libres son acelerados por el campo magnético causando colisiones y la ionización del argón. E) el icp está formado en el extremo abierto de la antorcha. La muestra se introduce dentro del plasma mediante un inyector

1.4.6 Ionización de la muestra.

La muestra en aerosol entra al inyector por medio de la cámara de rocío. Cuando la muestra sale del inyector se mueve a una velocidad tal que físicamente crea un orificio a través del centro de la descarga del plasma. Entonces la muestra pasa por diferentes cambios físicos, empezando por una zona de precalentamiento, y continuando por la zona de radiación, antes de que eventualmente se convierta en iones cargados positivamente en la zona analítica. Para explicar esto, se asume que el elemento existe como una traza en solución. El primer paso es la desolvatación de las gotitas. Con las moléculas de agua destruidas quedan unas partículas sólidas muy pequeñas. Como la muestra se mueve más allá del plasma, las partículas sólidas cambian primero a su fase gaseosa y después a átomos en estado basal. El proceso final de la conversión de átomos en iones se lleva a cabo principalmente por colisiones de electrones de argón de alta energía. Los iones entonces salen del plasma y son dirigidos dentro de la interfase del espectrómetro de masas.

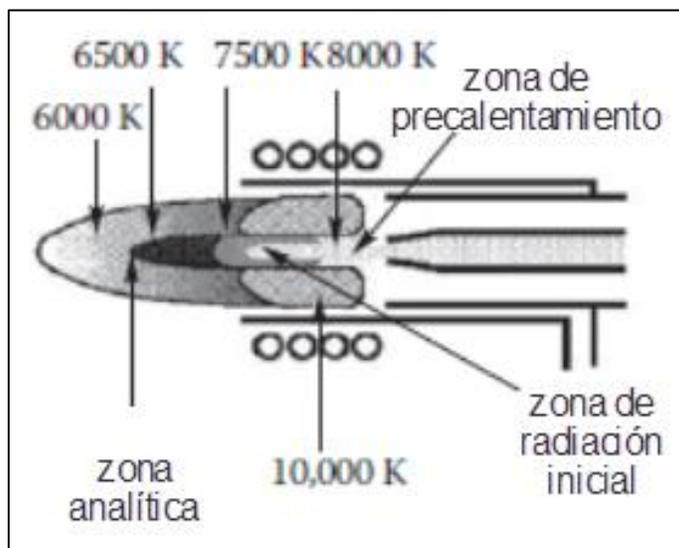


Ilustración 1-4 Diferentes zonas de temperatura en el plasma.

1.4.7 Región de interfase

El papel de la región de interfase es el de transportar a los iones eficiente y consistentemente así como con integridad eléctrica del plasma que está a presión atmosférica, a la región del analizador del espectrómetro de masas que está aproximadamente a 10^{-6} Torr. Este es el primer paso para lograr dirigir los iones dentro de la región de interfase. La interfase consiste en 2 conos metálicos con orificios muy pequeños que están mantenidos en un vacío entre 1 y 2 Torr con una bomba mecánica. Después de que los iones son generados en el plasma pasan dentro del primer cono, conocido como cono muestreador que tiene un orificio de 0.8-1.2mm de diámetro interno. De ahí, los iones viajan una corta distancia al cono “skimmer”, que es generalmente más pequeño (típicamente 0.4-0.8mm) y más puntiagudo que el cono muestreador. Los conos están hechos generalmente de níquel, pero pueden estar hechos de otro material como platino que es más resistente a los líquidos corrosivos. Para reducir los efectos de las altas temperaturas del plasma en los conos, el contenedor que está hecho de un material que disipa el calor fácilmente, como el cobre o aluminio, se enfría con un sistema de recirculación de agua. Los iones entonces salen del cono “skimmer” donde son dirigidos a través de la lente de iones que se encuentra justo detrás de este cono y sirve para enfocar la mayoría de iones de la muestra que finalmente serán guiados dentro del dispositivo de separación de masas.

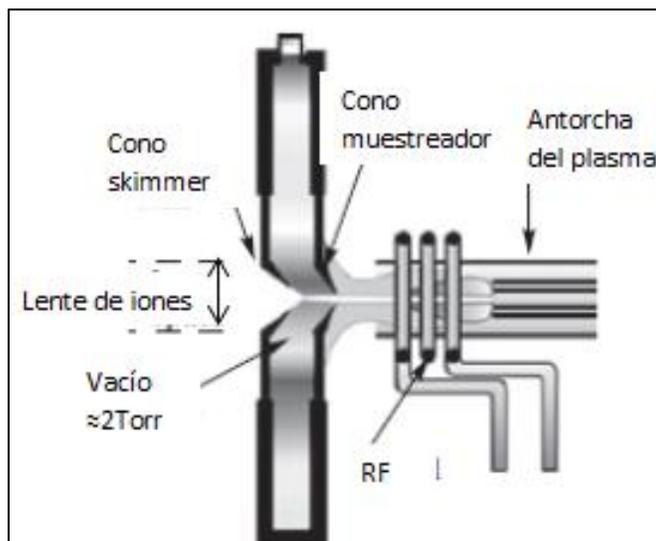


Ilustración 1-5. Vista detallada de la región de interfase

1.4.8 Analizadores de Masas

El analizador de masas, también conocido como espectrómetro de masas, tiene la función de separar los iones producidos en el ICP por su relación masa/carga. Estos iones separados son dirigidos a un detector que transforma la señal para que pueda ser interpretada en la pantalla de salida.

Dentro de la gama de analizadores de masas nos encontramos con los siguientes sistemas: Cuadrupolo, Trampa de Iones, Tiempo de Vuelo y Enfoque Magnético, los cuales utilizan la misma relación masa/carga para llevar a cabo la separación, y lo que los diferencia, principalmente, es la resolución de separación. Sin embargo, para fines de este trabajo y del equipo utilizado sólo se describirá el sistema de cuadrupolo.

1.4.9 Analizador de Masas de Cuadrupolo

La tecnología de filtro de masas de cuadrupolo fue desarrollada a principios de los 80's y representa aproximadamente el 85% de todos los espectrómetros de masas-ICP usados hoy en día. Este diseño fue el primero en ser comercializado y como resultado, la tecnología de cuadrupolo se considera técnica de rutina de elementos traza muy madura.

Un cuadrupolo consiste de cuatro rodillos cilíndricos o hiperbólicos del mismo diámetro y longitud. Están hechos típicamente de acero inoxidable o molibdeno y en algunas ocasiones con un recubrimiento cerámico resistente a la corrosión. Los cuadrupolos usados en ICP-MS son típicamente de 15-25cm de longitud y alrededor de 1cm de diámetro y operan a una frecuencia de 2-3MHz.

Un cuadrupolo opera mediante la aplicación de dos corrientes, un campo de corriente directa (DC) y uno dependiente del tiempo, corriente alterna (AC) de radiofrecuencia en pares opuestos de las cuatro barras. Así cuando los iones positivos entran al sistema de cuadrupolo, al tener carga positiva viajan a las barras con carga negativa, sin embargo antes de que la puedan tocar, la barra cambia de carga debido a la radiofrecuencia, repeliendo así al ion que se acercaba y la barra que estaba cargada positivamente ahora se vuelve negativa atrayendo a los iones repelidos. Los iones viajan a través del sistema de cuadrupolo en forma helicoidal hasta ser expulsados. Por lo que la relación masa/carga será la que defina qué iones serán expulsados en primer lugar y cuáles al final, es decir, los iones con menor masa serán los que salgan primero y los más pesados al final.



Ilustración 1-6. Separador de masas de cuadrupolo

1.4.10 Detectores de iones

El sistema de detección, un área importante de un espectrómetro de masas que detecta y cuantifica el número de iones que salen del analizador de masas, convierte la entrada de los iones en pulsos eléctricos, los cuales son entonces contados usando un circuito de medición integrado. La magnitud de los pulsos eléctricos corresponde al número de iones del analito presentes en la muestra, la cual es usada para la cuantificación de elementos traza mediante una comparación de la señal del ion con una calibración conocida o estándares de referencia.

El detector de iones más común, a partir de que se presentó el primer equipo de ICP-MS, ha sido el multiplicador de iones para bajas concentraciones y un colector de Faraday para altas. Hoy en día, la mayoría de ICP-MS que son usados para análisis de ultratrazas utilizan detectores que se basan en una película activa o multiplicador de electrones de dínodo discreto y para mejorar el rango de lectura (0.1ppt-100ppm) se utiliza un sistema dual, el cual dependiendo de la cantidad de iones que recibe utiliza un circuito de medición análogo, para altas concentraciones y pulsado para bajas

1.5 Láser

1.5.1 Historia

El desarrollo del máser, antecesor del láser, no hubiera sido posible antes de 1940. Esto fue así, porque sólo a partir de ese año y como consecuencia del avance de la electrónica, en general, y de la tecnología del radar, en particular, durante la segunda guerra mundial comienzan los laboratorios de investigación a disponer de fuentes de radiación electromagnéticas de longitudes de ondas centimétricas o microondas de buena calidad. Esto permitió la iniciación de investigación en un campo nuevo de la física, el denominado espectroscopía molecular en la región de las microondas, que rápidamente brindó datos importantísimos sobre la absorción de dichas radiaciones por la materia. Tales datos, y en especial el relacionado con las moléculas de amoniaco, abrieron las puertas a la investigación del máser⁽¹⁰⁾.

La historia del láser comenzó a principios del siglo XX cuando A. Einstein postula de forma teórica la existencia de la emisión estimulada, planteando la posibilidad de amplificar la luz (1917). Sin embargo, la construcción del primer generador láser no tuvo lugar hasta 1960. En este año Theodore Maiman construyó el primer generador láser de rubí, produciéndose a partir de entonces una vertiginosa carrera en la búsqueda de diferentes tipos de láser.

El amplio horizonte de aplicaciones potenciales que se abrían, dio lugar a una manifestación del fenómeno láser. Otra vez la imaginación iba por delante de la realidad. No fue hasta la década de los setenta que los láseres alcanzaron la suficiente madurez para poder ser utilizados en ambientes industriales. En nuestros días el láser es una herramienta que se utiliza en un gran número de aplicaciones industriales, médicas, militares, científicas. Poco a poco la ciencia ficción se va convirtiendo en realidad y el conocimiento y difusión de esta tecnología está contribuyendo a hacer más frecuente su uso y a clarificar sus limitaciones.

El término *láser* es un anglicismo proveniente de las siglas *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, (es decir, amplificación de luz por emisión estimulada de radiación) ⁽¹¹⁾. El uso del Láser ha ido en vertiginoso aumento desde su creación (en la década de los 60's), comprendiendo campos tan diversos como la industria de la construcción y la industria militar abarcando, entre otras; aplicaciones médicas, artísticas, industriales, telemetría, computación, óptica y telecomunicaciones. Hoy en día, las aplicaciones de los láseres se cuentan por cientos, y aún faltan seguramente innumerables por desarrollar.

1.5.2 ¿Qué es un láser?

Un láser es una fuente de luz cuyas características son: el ser coherente (con la misma longitud de onda), ser monocromática (el haz tiene un color específico) y colimada (los rayos de luz son paralelos entre sí). Un medio excitado puede ser llevado a su estado

fundamental transmitiendo fotones (ondas de luz), de una manera espontánea y no coherente, como sucede en las fuentes naturales de luz⁽¹²⁾.

1.5.3 Componentes de un láser.

Cualquier generador láser consta normalmente de tres elementos:

1.5.4 Medio Activo.

Se trata de un conjunto de átomos o moléculas que son excitados hasta producirse una “*inversión de población*”.³

El medio activo de un láser es un amplificador óptico: un haz de luz coherente que entra por uno de sus extremos, se amplifica por medio de la emisión estimulada, resultando a su salida un haz coherente de más intensidad.

El medio activo puede ser un gas, un líquido, un sólido o una unión P-N en un semiconductor.

1.5.5 Mecanismo de excitación

Se trata de una fuente de energía, que excita o bombea los átomos (o moléculas) del medio activo, desde estados de baja energía a estados excitados, para crear la inversión de la población. En los láseres de gas y los de semiconductor, las excitaciones de los átomos son producidas mediante una descarga eléctrica, mientras que en los láseres de estado sólido y en los de líquido, el bombeo suele ser del tipo óptico mediante lámparas de flash u otros láseres.

³ Conseguir que el número de partículas en estado excitado superen al número de partículas en estado fundamental, minimizando así la posibilidad de que ocurra la absorción y favoreciéndose la emisión estimulada.

1.5.6 Resonador óptico

Consiste generalmente en un par de espejos colocados en ambos extremos del medio activo, su misión es hacer rebotar adelante y atrás la radiación a través del medio activo, dejando salir únicamente un porcentaje de la energía presente en el interior del mismo. Esto último se consigue generalmente haciendo que uno de los espejos de la cavidad sea parcialmente transparente.

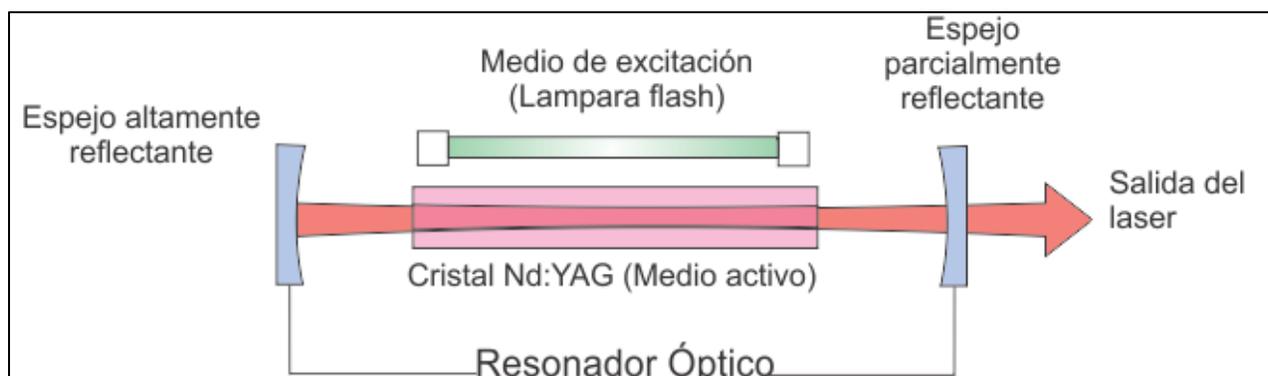


Ilustración 1-7 Componentes de un láser

1.5.7 Tipos de Láseres

Hay muchas formas de clasificar a los láseres; por ejemplo, según el medio activo del que se trate, según la forma de excitación que se utiliza, según la longitud de onda de luz que emite, según la potencia de salida, etc. Para este caso se tomará el medio activo para describir los diferentes tipos de láseres.

1.5.8 Láseres de medio activo gaseoso.

El medio activo es una mezcla gaseosa que se excita por medio de una descarga eléctrica. Dentro de los láser de medio activo gaseoso se pueden citar, por su gran diversidad de aplicaciones, los generadores láser de He-Ne y los de CO₂.

En el láser de He-Ne, el medio activo es una mezcla gaseosa formada por 10 partes de helio y 1 parte de neón. El neón proporciona los niveles energéticos entre los cuales tendrá lugar la transición láser. El helio no está involucrado directamente en la transición láser, su tarea es garantizar una eficiente transmisión de la energía de

bombeo a los estados excitados del neón. Para ello se necesita un alto voltaje (2-4Kv) y que la mezcla se encuentre a una presión del orden de 10 Torr.

El láser de CO₂ ocupa el liderazgo en aplicaciones industriales. Ofrece a la vez alta potencia y eficiencia para longitudes de onda infrarrojas, pudiendo ser utilizado en una gran diversidad de aplicaciones: corte, soldadura y tratamientos térmicos de metales, tratamientos en medicina...etc.

El medio activo de una láser de CO₂ está constituido por una mezcla de CO₂, N₂ y He (aproximadamente 10% de CO₂, 40% de N₂ y 50% de He). La transición láser tiene lugar entre los niveles vibro-rotacionales de la molécula de CO₂. Las moléculas tienen una estructura más complicada que los átomos, y aparte de los niveles de energía que corresponden al estado electrónico, tienen otro relacionado con los movimientos de rotación o vibración de la estructura molecular.

1.5.9 Láseres de estado Sólido.

El medio activo es un cristal dopado, es decir, un cristal con iones de impurezas. Son láseres robustos, de fácil mantenimiento y capaces de generar pulsos muy intensos. Por su relevancia en aplicaciones, se pueden citar los generadores de Nd-YAG.

El medio activo es una barra de cristal de granate de itrio y aluminio (Y₃Al₅O₁₂), conocido comúnmente como YAG, dopado aproximadamente con un 1% de iones Nd³⁺. El ion Nd³⁺ se distribuye aleatoriamente como impureza de sustitución en lugares ocupados por el ion Y³⁺, proporcionando los niveles de energía tanto del bombeo como el de la transición láser.

1.5.10 Láseres de Semiconductores

Los láseres de semiconductores son los más pequeños existentes y pueden ser producidos en gran escala. Gracias a su eficiencia y pequeño tamaño, son especialmente adecuados como fuentes luminosas para comunicaciones con fibra óptica.

El medio activo más simple está constituido por un díodo (unión P-N) con elevada concentración de donadoras en la zona N y aceptoras en la zona P. Cuando se aplica un voltaje V polarizando directamente la unión, se crea una estrecha región en torno a la misma donde se produce una inversión de población. Esta tiene lugar cuando existe una mayor probabilidad de que los electrones estén en banda de conducción que en la de valencia. La polarización directa produce una corriente que se traduce en un paso de electrones a la zona P y un paso de huecos a la zona N. La radiación luminosa se produce por la recombinación de electrones y huecos en la zona de unión.

1.5.11 Láseres de Colorante

El medio activo es una disolución de ciertos tintes orgánicos en líquido como alcohol etílico, alcohol metílico o agua. La principal propiedad de los mismos, además de su simplicidad, es la propiedad de poder sintonizarlos en un amplio rango de frecuencias.

Cuando un colorante es excitado por una fuente externa de longitud de onda corta, emite posteriormente radiación en una banda de longitudes de onda más larga (fenómenos de fluorescencia). La diferencia entre la energía absorbida y emitida por el colorante se traduce en calor.

El láser de colorante es bombeado ópticamente, proceso en el cual los fotones absorbidos excitan las moléculas desde el estado fundamental hasta el primer estado de excitación. Para esta operación se requiere una fuente luminosa que tenga una longitud de onda cercana al pico de absorción del colorante. Los métodos más comunes de bombeo son:

- Lámpara de flash
- Láseres de Nitrógeno
- Láseres de Argón

1.5.12 Láseres de Excímeros.

El primer láser de excímeros fue construido en 1975, aproximadamente una década después de la invención de los generadores láser descritos anteriormente.

Los láseres de excímeros tienen un medio activo gaseoso y funcionamiento pulsado, emitiendo energía luminosa en el ultravioleta. La longitud de onda de la radiación emitida depende del tipo de componentes gaseosos utilizados.

La palabra excímero es una abreviación de dímero excitado, es decir, una molécula de dos componentes, generalmente de un gas noble (Ar, Kr, Xe) y un halógeno (F, Cl). Los gases nobles son gases inertes debido a que sus átomos tienen todas sus capas electrónicas completas, siendo éste el motivo de su baja reactividad química. Cuando estos átomos son excitados se comportan químicamente como elementos alcalinos. Es entonces cuando reaccionan con facilidad con los halógenos para formar moléculas de enlace iónico. Para producir la reacción los componentes son excitados por medio de una descarga eléctrica. El tiempo de vida del estado molecular excitado es muy corto (5-15 nanosegundos) y rápidamente se produce la emisión de un fotón en el ultravioleta, volviendo la molécula al estado fundamental. En el estado fundamental los átomos del halógeno y del gas noble presentan poca afinidad y se separan. Por tanto, en el estado final de la transición láser no existe molécula, es decir, la población de moléculas desexcitadas es nula.

1.6 Ablación Láser

Poco después del primer informe de la acción láser de rubí en 1960, se reconoció en general que la salida intensa del rayo láser podría ser utilizado para excitar el material en un estado de emisión óptica. Desde ese momento hasta la actualidad, el campo del microanálisis láser ha ido evolucionando y cambiando. Durante los primeros 15 años, en particular, ha habido una explosión de nuevas ideas y desarrollos en espectrometría de emisión micro láser y más tarde en microanálisis láser basados en la absorción y fluorescencia. En los últimos tiempos, supuestamente ha sido trasladado a micro láser

PIC, MIP, y la espectrometría de DCP sobre la base de emisión óptica, y la espectrometría de masas micro láser⁽¹³⁾.

La ablación láser (LA), como técnica de introducción de muestra en estado sólido, es objeto de numerosos estudios y desarrollos. Conceptualmente, la ablación láser es un proceso muy simple: un haz láser pulsado de alta potencia se focaliza sobre la superficie de la muestra en una atmósfera de gas inerte a presión normal; el haz láser convierte, instantáneamente, un volumen finito de la muestra sólida en un aerosol de los constituyentes. Durante el proceso de ablación la radiación láser es absorbida por los electrones en la capa superficial de la muestra, dependiendo la penetración en profundidad tanto de las propiedades físico químicas de la muestra, como de las características del láser. Los electrones de mayor temperatura abandonan la muestra de inmediato (en el orden de femtosegundos) y el resto calientan el volumen irradiado mediante colisiones con átomos de la muestra sólida (en el orden de picosegundos). Como consecuencia, se produce una fusión de la muestra en el foco de la radiación láser y, a intensidades suficientemente altas, una evaporación de la muestra líquida en forma de un plasma con electrones, iones, moléculas y aglomerados. El aerosol generado por el haz láser se arrastra mediante una corriente de argón a la fuente de iones, ICP, donde se vaporiza, atomiza e ioniza. Finalmente, los iones cargados positivamente se analizan en el espectrómetro de masas (LA-ICP-MS).

La técnica es especialmente interesante cuando se requiere información de la distribución espacial de la composición elemental en materiales de alta tecnología industrial. Tanto si las muestras son monocapas o multi-capas y lo mismo si están dopadas con elementos específicos o si presentan heterogeneidades, puede ser de gran utilidad obtener información sobre la distribución lateral e identificar gradientes de concentraciones en función de la profundidad.

Obtener información de la distribución espacial de los componentes de determinados materiales industriales presenta un gran interés, tanto cuando las muestras contienen una diferencia de concentraciones en superficie (como es el caso de metales soldados)

como en profundidad (como es el caso de materiales recubiertos). En cualquier caso, se requiere una técnica analítica con buena resolución espacial. La combinación de un haz láser focalizado con un sistema de movilidad en las tres dimensiones, con relación a la superficie de la muestra, permite realizar análisis locales de materiales heterogéneos. La estrategia de muestreo regula la señal ICP-MS en función del tiempo y, de ella, depende el rendimiento analítico (fraccionamiento, precisión, exactitud). Sin duda, una de las mayores limitaciones de la técnica es el efecto de no-estequiometría en las señales transitorias, definido como fraccionamiento. Las estrategias de muestreo incluyen el rastreo en superficie (barrido) y el perfil en profundidad (punto fijo). En modo “barrido”, con la muestra en movimiento, la posición del haz láser va variando con relación a la superficie de la misma y se obtiene el perfil de la distribución de elementos a lo largo y ancho de un área determinada. En modo “punto fijo”, con el haz láser focalizado en un punto determinado de la muestra durante un cierto periodo de tiempo, se obtiene el perfil de distribución en profundidad.

Adquiriendo señales transitorias durante la ablación de líneas paralelas sobre la superficie de la muestra, se puede obtener una imagen de distribución elemental en un área determinada. Realizando repetitivos barridos sobre una misma línea se puede obtener una distribución tridimensional. El proceso de ablación de sólidos es extremadamente complejo; dicho proceso depende de numerosos parámetros que están interrelacionados. En un supuesto ideal, cada pulso láser debería arrancar una cantidad reproducible de muestra y la relación entre la profundidad del cráter y el número de pulsos debería ser lineal. Sin embargo, en la práctica, la velocidad de ablación real depende del material y de diversos parámetros críticos, tales como: tipo de láser, relación diámetro/profundidad del cráter y fenómenos de fraccionamiento, los cuales modifican la morfología del cráter⁽¹⁴⁾. Una cuantificación de heterogeneidades en superficie, a partir de señales transitorias, es posible siempre que la resolución espacial requerida exceda 2-3 veces el diámetro del impacto láser.

En comparación con otras técnicas analíticas con buena resolución espacial, LA-ICP-MS presenta como ventajas: su rapidez, que el proceso de ablación tiene lugar a

presión atmosférica, las escasas restricciones en relación con la geometría de la muestra y la posibilidad de medir simultáneamente un amplio rango de concentraciones. Como principal desventaja de la técnica hay que señalar la dificultad para evaluar las señales de ICP-MS, debido fundamentalmente a la influencia de la matriz en la ablación, a los fenómenos de fraccionamiento y a la mezcla del material durante su transporte desde la cámara de ablación hasta el sistema detector.

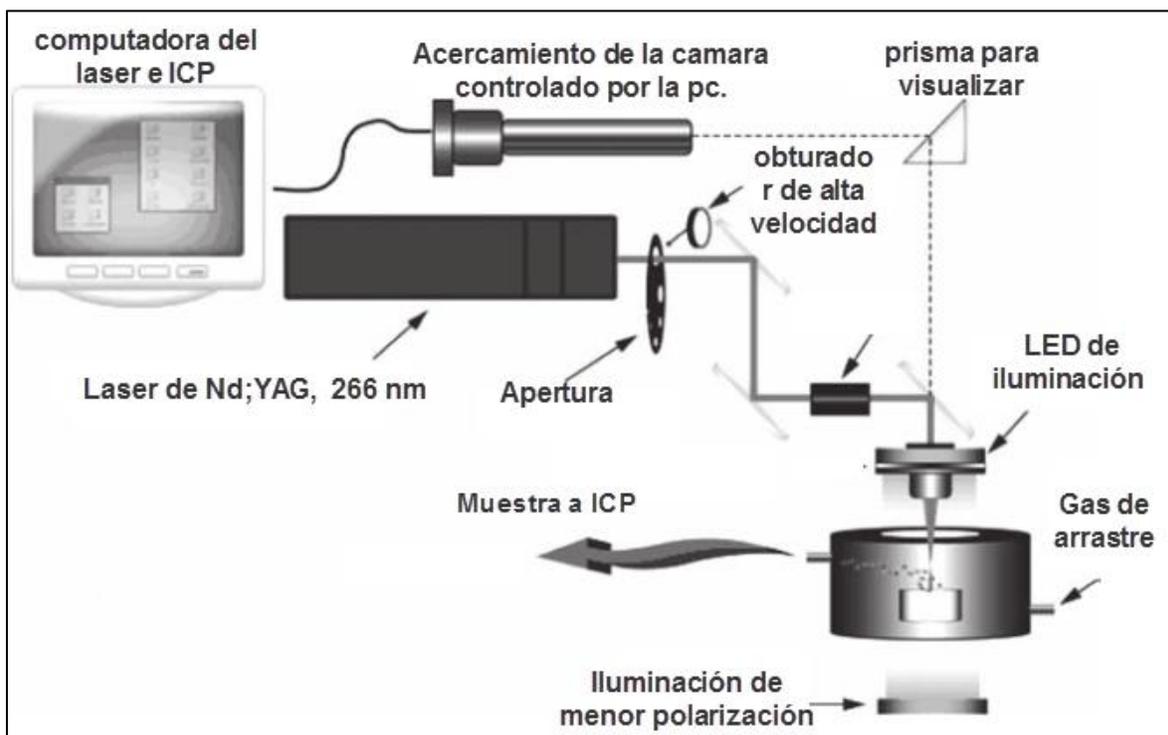


Ilustración 1-8 Sistema de ablación láser

2 Desarrollo Experimental

2.1 Preparación de Estándares Sólidos

Para llevar a cabo la elaboración de estándares de matriz polimérica se utilizaron los siguientes materiales y reactivos:

- Balanza analítica Ohaus
- Mortero
- Extrusor CSI (Custom Scientific Instruments)
- Tijeras
- Prensa Carver modelo 2697
- Acetato comercial
- Polietileno de alta densidad virgen (HDPE)
- Carbonato de Plomo (PbCO_3) J.T. Baker® 99.952% pureza

Procedimiento

Para poder elaborar los estándares se propusieron concentraciones de plomo a niveles de porcentaje en peso (%w), las cuales se muestran en la tabla 2.1.

Estándar	Pb w%
Blanco	0
1	0.05
2	0.1
3	0.2
4	0.5
5	0.7

Tabla 2.1

Posteriormente se realizaron los cálculos correspondientes como a continuación se describe:

Para el estándar de 0.05%w/w, es decir 0.025g de Pb en 50g de HPDE se calculó la masa de carbonato necesaria de acuerdo con:

Masa molecular de CO_3Pb : 267.2g/mol

$$0.025g\text{Pb} \left(\frac{1\text{mol}_{\text{Pb}}}{207.2g_{\text{Pb}}} \right) = 0.000120\text{mol}_{\text{Pb}}$$

$$0.0001207\text{mol}_{\text{Pb}} \left(\frac{1\text{mol}_{\text{CO}_3\text{Pb}}}{1\text{mol}_{\text{Pb}}} \right) \left(\frac{267.2g_{\text{CO}_3\text{Pb}}}{1\text{mol}_{\text{CO}_3\text{Pb}}} \right) = 0.0322g_{\text{CO}_3\text{Pb}}$$

Para cada uno de los estándares se realizó el mismo procedimiento y los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Conc. Pb %	Gramos a preparar	PbCO_3 teórico (g)	PbCO_3 real (g)	Pb real, g	Aforo en masa	% Teórico
0.05	50	0.0322	0.0323	0.0250	50.0006	0.0501
0.1	25	0.0322	0.0322	0.0250	25.0006	0.1002
0.2	25	0.0644	0.0644	0.0499	25.0007	0.1998
0.5	25	0.1612	0.1612	0.1250	25.0000	0.5000
0.7	25	0.2256	0.2259	0.1752	24.9992	0.7008
1	25	0.3224	0.3224	0.2500	25.0008	0.9999

Tabla 2.2 . Registro de la preparación de las barras de hdpe a partir de carbonato de plomo.

Cada mezcla se introdujo en una bolsa hermética donde se homogeneizó mediante agitación constante durante 20 minutos, para después pasar por un equipo mezclador-extrusor con los siguientes parámetros de operación:

Temperatura del rotor: 170 °C

Temperatura del cabezal: 190 °C

Porcentaje de salida del motor: 32 %

El hilo que salía del equipo era cortado en finos trozos para ser depositado en otra bolsa y ser mezclado manualmente una vez más antes, de ser pasado por el extrusor por segunda ocasión, esto con el fin de obtener una mejor homogeneización.

El proceso de fusión de los estándares sólidos fue llevado a cabo con una prensa caliente, (Carver modelo 2697) usando moldes de acero en forma de barras y para evitar el contacto directo con el acero de la plancha, se colocaron hojas de acetato comercial arriba del molde y abajo del mismo.

Las condiciones de fusión dentro de la plancha, fueron:

Temperatura de las placas: 230°C

Presión: 2.5 toneladas

Tiempo entre las placas: 15 minutos

Entre cada fusión, se purgó el molde con HDPE virgen, a fin de evitar contaminación por la fusión inmediatamente anterior; siguiendo el objetivo de no contaminación, se cuidó que el orden de fusión fuera ascendente respecto a la concentración de los estándares de plomo.

También se preparó un blanco, es decir HPDE virgen bajo las mismas condiciones, sólo que sin agregar el carbonato de plomo.

2.2 Digestión por horno de microondas y análisis de estándares por absorción atómica

Para corroborar la concentración de los estándares se llevó a cabo la digestión de una parte de los mismos en un sistema de preparación de muestras asistido por microondas, de la marca Anton-Paar modelo Multiwave 3000, y carrusel de 16 reactores.

Se buscó en la base de datos del software si había un método para digerir HPDE, y como no se encontró se seleccionó uno que se adaptara mejor a la muestra, el cual a continuación se describe.

Método para digerir Polietileno.

Masa: 0.300g

Reactivos:

- HNO₃: 6mL
- HCl: 100mL

Potencia: 800w durante 20 minutos

Presión máxima: 40 bares

Para llevar a cabo una buena digestión se requiere que la muestra se encuentre en pequeñas partículas, por lo cual se tuvo que extraer rebaba de los estándares mediante un taladrado a baja revolución. Una vez obtenida la rebaba se pesó dentro de los contenedores (reactores) del horno de microondas.

Estándares	Peso (g)
Blanco	0.089
0.05	0.061
0.1	0.1097
0.2	0.1015
0.5	0.0864
0.7	0.1046

Tabla 2.3 Peso de los estándares para la digestión en horno de microondas

Después de haber pesado cada uno de los estándares, se llevaron los reactores a una campana de extracción para agregar los ácidos y ser ensamblados para introducirse al carrusel y empezar el programa de digestión durante 45 minutos. Debido a que el carrusel fue de 16 reactores, se metieron 6 muestras y 2 blancos, los cuales consistían en únicamente la mezcla de ácidos utilizada.

Terminado el ciclo de digestión, se sacaron las muestras y se aforaron a 25mL para posteriormente ser analizadas por absorción atómica por flama, dando como resultado las siguientes concentraciones.

Peso de estándar (g)	Concentración Teórica w%	ppm obtenidas	Concentración Real w%
0.089	0	0	0
0.061	0.0495	0.625	0.0256
0.1097	0.0991	3.35	0.0763
0.1015	0.1978	6.936	0.1708
0.0864	0.495	15.78	0.4566
0.1046	0.6937	27.69	0.6618

Tabla 2.4 Concentración de estándares sólidos de plomo analizados por absorción atómica.

2.3 Ablación Láser

De cada uno de los estándares se cortaron rectángulos de 1x1.5cm con una sierra de dientes finos de acero para poder colocar sobre la platina de la cámara de ablación.

Debido a que el haz de láser debe incidir de la misma forma en cada prueba y cada ablación, fue necesario montar cada estándar, junto con los demás, en plastilina; usando este procedimiento, fue posible alinear todos los estándares en un plano, para que el rayo láser incidiera en mismo punto focal siempre y consecuentemente con la misma intensidad.

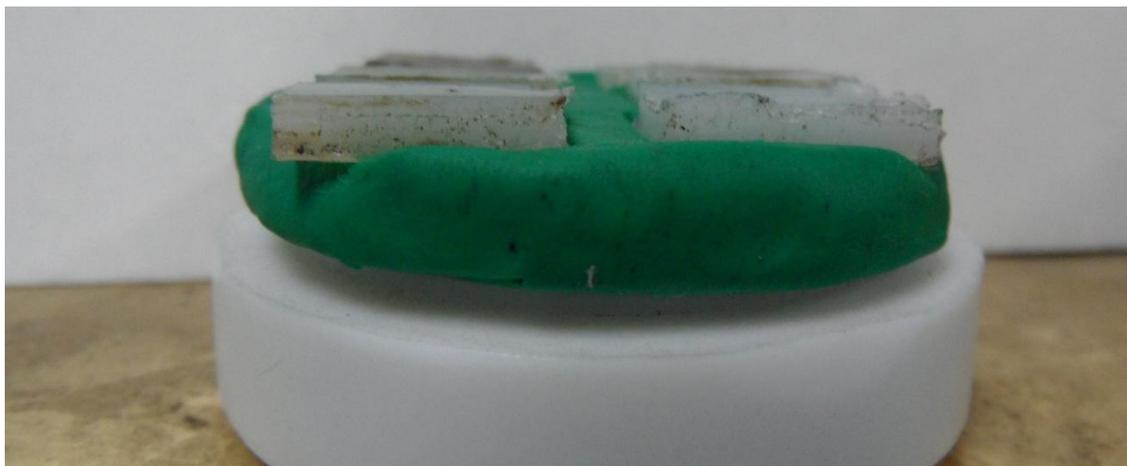


Ilustración 2-1 Montaje de los estándares

Para llevar a cabo el proceso de ablación, se trazó una trayectoria como se observa en la ilustración 2-2 con el fin de poder observar y evaluar la homogeneidad de los estándares preparados. Esta trayectoria también fue trazada en las muestras analizadas.

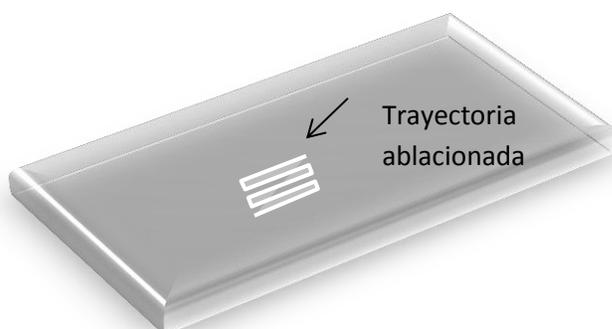


Ilustración 2-2 Trayectoria trazada en el proceso de ablación.

Se utilizó un láser tipo Nd: YAG, disponible comercialmente CETAC modelo LXS 2000 y software Digilaz, el cual permite ablacionar una trayectoria trazada y proporciona un máximo de 12mJ cuando se opera al 100% de la energía.

Por otra parte se usó un espectrómetro de masas con ICP de la marca PerkinElmer, modelo ELAN 6000 y software ELAN versión 3.4 con los siguientes parámetros de operación:

Nebulizador (gas de acarreo)	0.7L/min
Potencia	1000W
Réplicas	25
Tiempo de exposición (dwell time)	50ms
Modo de detección	Dual
Argón de alta pureza	80psig

Tabla 2.5 Parámetros de operación del ICP-MS con los cuales el plasma no se apagó.

Desarrollo del experimento.

Se encendió el equipo de ICP-MS, con el sistema de introducción de muestra clásico, es decir nebulizador, cámara de rocío e inyector.

Se realizó la prueba Daily la cual sirve para revisar las condiciones en las que se encuentra el equipo. Esta prueba consiste en aspirar una solución estándar y evaluar la intensidad obtenida con un valor que recomienda el equipo.

Se conectó la interfaz entre la cámara de ablación del láser y el inyector del ICP-MS, consistiendo de un conducto polimérico. De esta manera se reemplazó el sistema de nebulización y cámara de rocío utilizados.

Se realizó el método para el plomo en el software del ICP-MS

Se colocó la muestra en la cámara de ablación y se encendió el equipo del láser.

Se enfocó la muestra.

Se hizo una primera prueba (corrida en blanco), sin ablación, con el fin de ver el comportamiento del plasma y las condiciones de limpieza de la cámara de ablación e interfaz.

Se realizaron pruebas variando las condiciones del láser (energía, frecuencia y área ablacionada) con el fin de encontrar la mejor relación de parámetros que permita

estabilizar la señal obtenida. En la tabla 2.6 se muestra el diseño del experimento con los parámetros que se variaron.

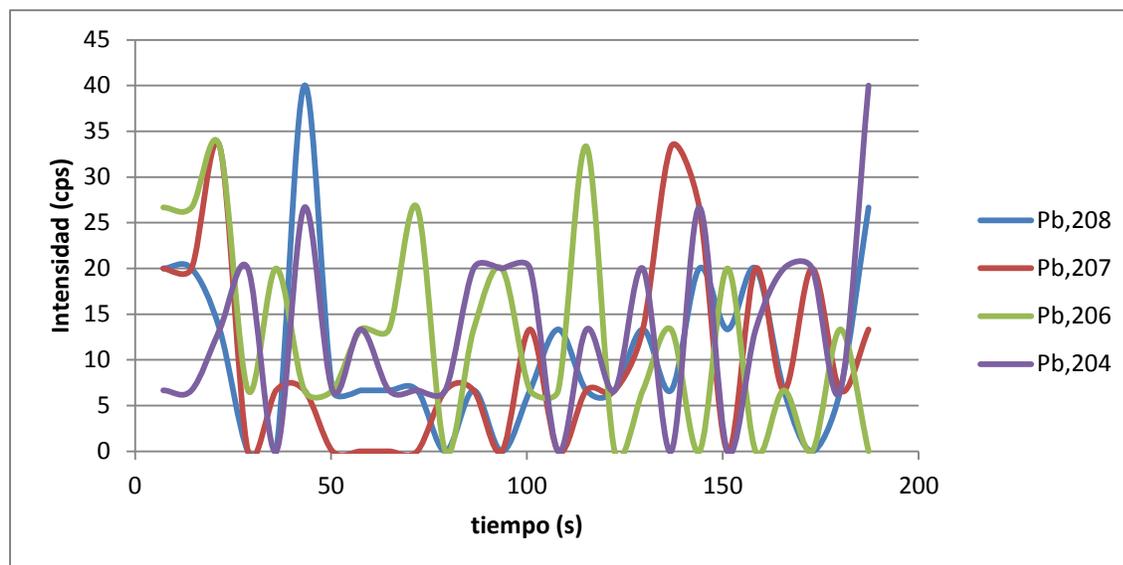
Parámetro	Energía (mJ)	Frecuencia (Hz)	Área (μm^2)
Optimización de Área	12	20	176
			490
			1963
			7853
			31415
Optimización de energía	1.2	20	31415
	3		
	6		
Optimización de Frecuencia	6	1	31415
		5	
		10	
		20	

Tabla 2.6 Variación de los parámetros del láser.

3 Resultados

A continuación se presentan una serie de gráficas en las cuales se muestra la influencia de los parámetros del láser, frecuencia, energía y área ablacionada, en el comportamiento obtenido de la señal para diferentes masas de plomo, con el fin de encontrar la mejor combinación de dichos parámetros donde la variación de la señal sea mínima y distinguible entre las diferentes masas del plomo estudiadas.

En la siguiente gráfica se muestra el comportamiento obtenido de la corrida en blanco con el fin de evaluar las condiciones iniciales de limpieza de la cámara de ablación y el sistema de acarreo de la muestra.

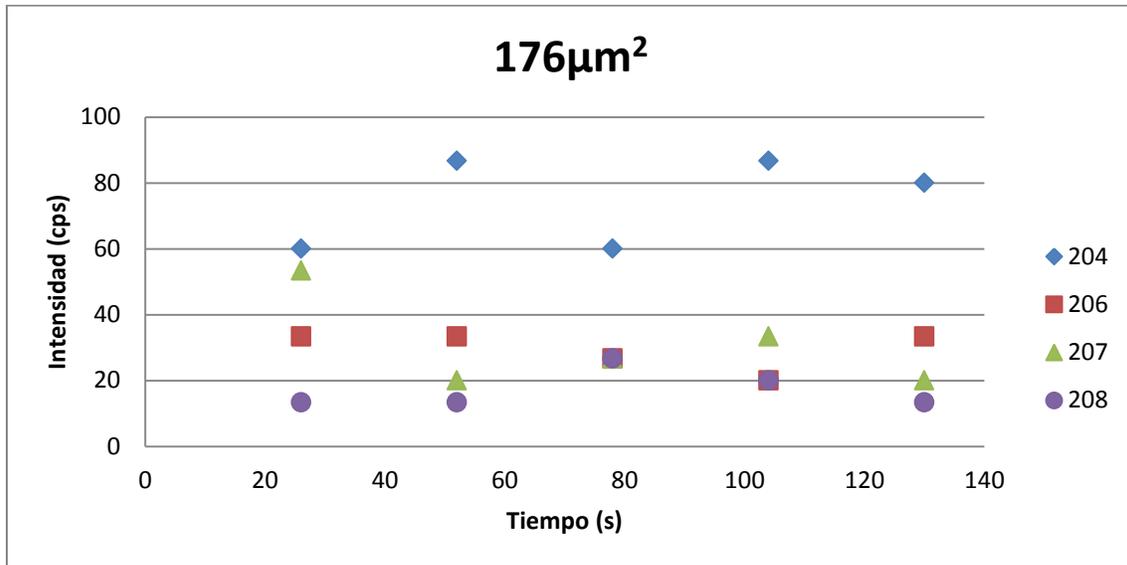


Gráfica 3-1. Variación de la intensidad de la señal con respecto al tiempo para diferentes masas de plomo sin ablación.

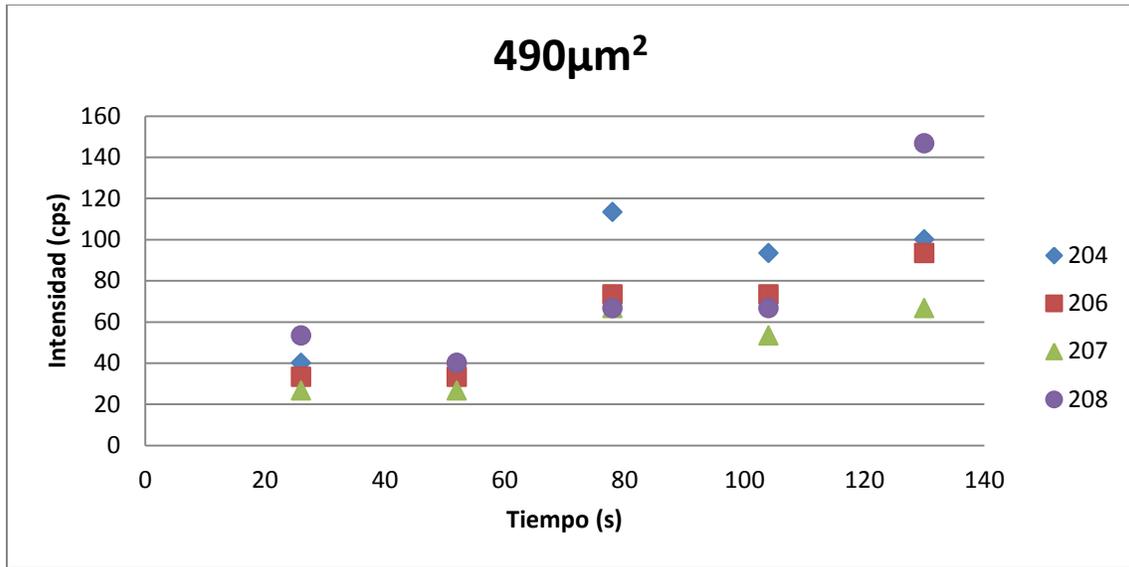
Efecto del área ablacionada

Este parámetro resulta de gran importancia en la optimización del análisis ya que se relaciona directamente con la cantidad de materia que será ablacionada y llevada al ICP-MS para su cuantificación, por lo que resulta imprescindible encontrar un área que nos proporcione, en primer lugar, una señal distinguible del blanco y en segundo, que no sature al sistema de detección del ICP-MS. Aunado a estas características mencionadas, la señal obtenida debe ser estable, es decir que la intensidad obtenida varíe lo menos posible con respecto al tiempo.

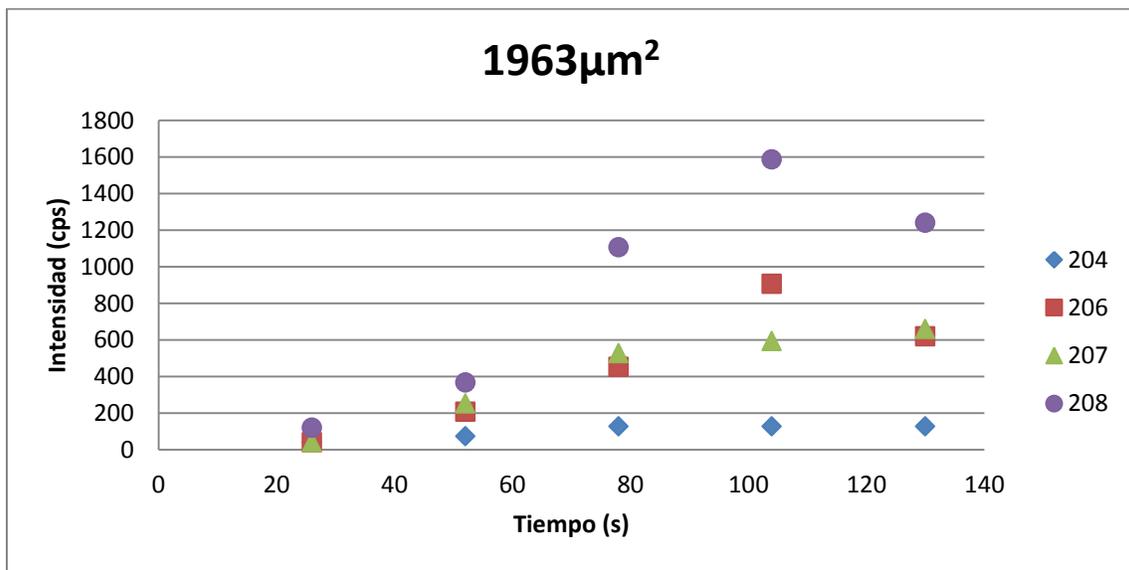
En las gráficas 3.2 a 3.6 se muestra el efecto del área ablacionada respecto a la señal obtenida para diferentes masas de plomo manteniendo constante una frecuencia de 20Hz y 12mJ. Las áreas presentadas corresponden al cálculo considerando el diámetro proporcionado por el equipo y fueron obtenidas de acuerdo a la siguiente fórmula: $A=\pi*r^2$.



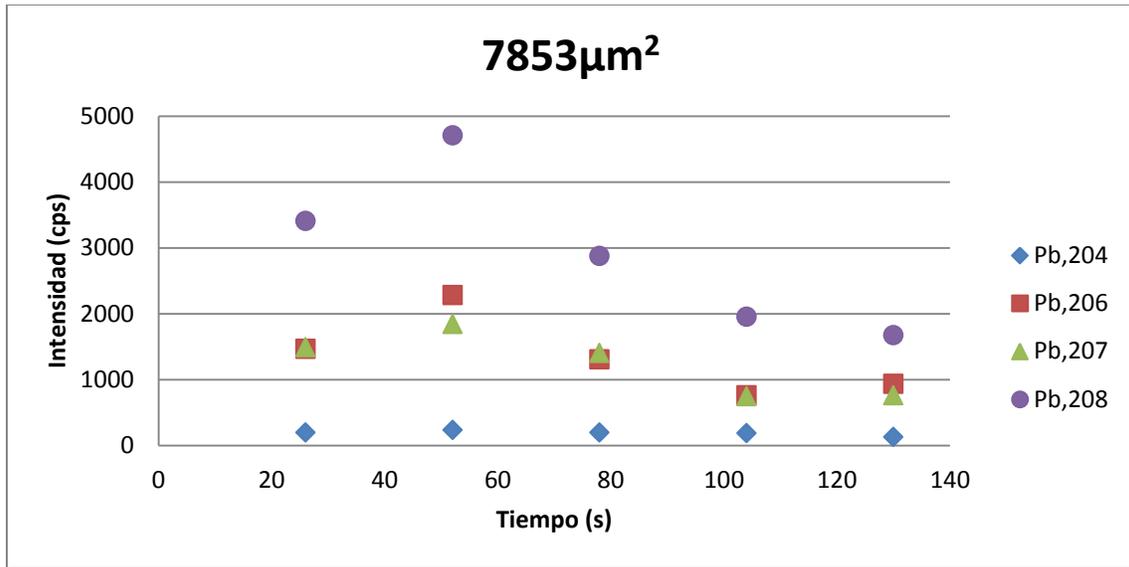
Gráfica 3-2. Intensidad de la señal obtenida cuando se ablacionó un área de 176µm² del estándar 1 para las masas de plomo: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo.



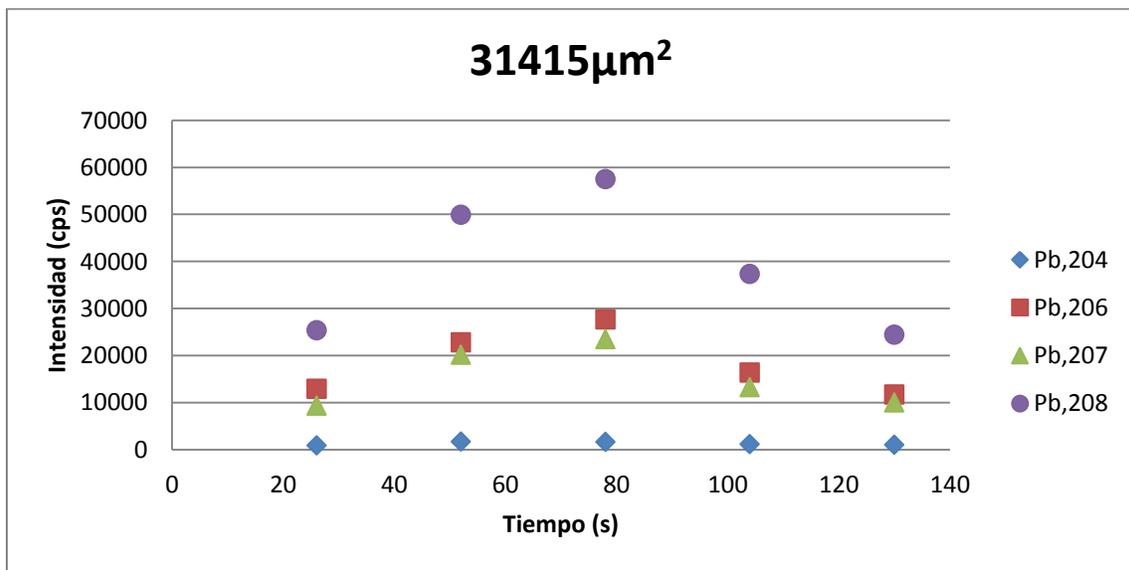
Gráfica 3-3. Intensidad de la señal obtenida cuando se ablacionó un área de $490\mu\text{m}^2$ del estándar 1 para las masas de plomo: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo.



Gráfica 3-4. Intensidad de la señal obtenida cuando se ablacionó un área de $1963\mu\text{m}^2$ del estándar 1 para las masas de plomo: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo.



Gráfica 3-5. Intensidad de la señal obtenida cuando se ablacionó un área de $7853\mu\text{m}^2$ del estándar 1 para las siguientes masas de plomo: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo.

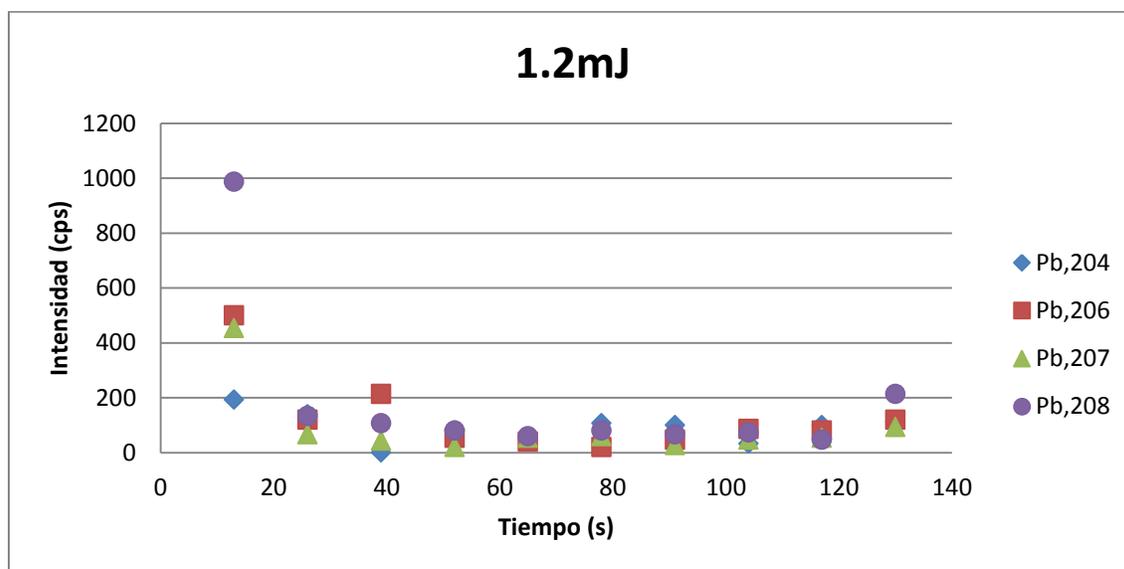


Gráfica 3-6. Intensidad de la señal obtenida cuando se ablacionó un área de $31415\mu\text{m}^2$ del estándar 1 para las masas de plomo: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo.

Efecto de la Energía

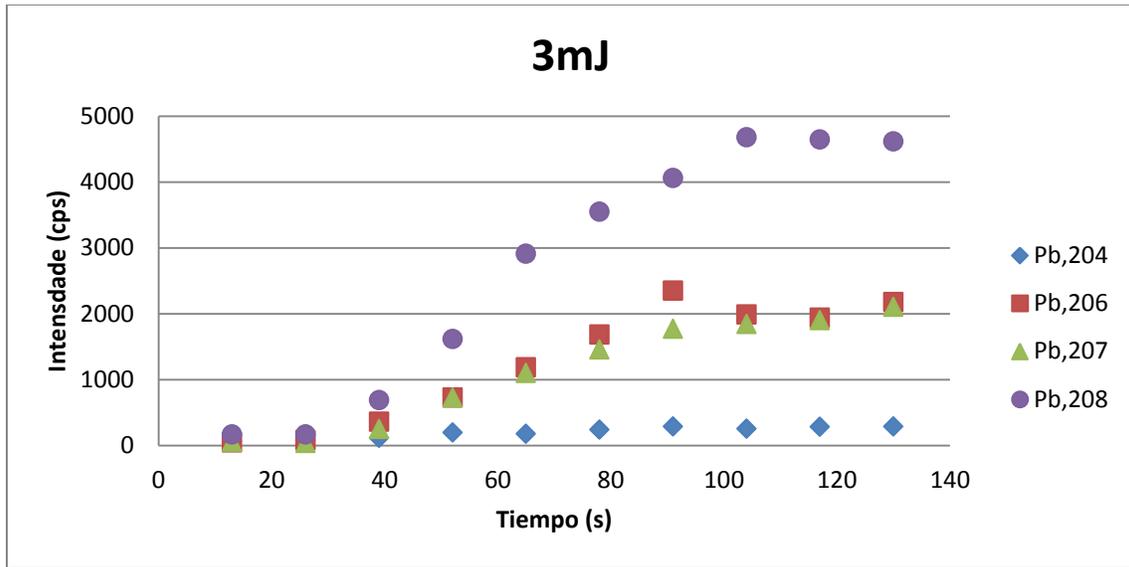
La energía del láser es un parámetro que debe ser definido para evitar problemas de estabilidad en la señal, ya que la energía utilizada está estrechamente relacionada con la profundidad del cráter y a los principales problemas asociados al fenómeno de la ablación citados en el capítulo 1.5.

A continuación se presentan las gráficas 3.7 a 3.9 con un área ablacionada de $31415\mu\text{m}^2$ y una frecuencia de 20Hz, donde se muestra el comportamiento de la señal obtenida de las diferentes masas de plomo a distintos valores de energía utilizados con el fin de encontrar la energía adecuada para el material empleado, es decir, la que presente una señal más estable con respecto al tiempo. Cabe mencionar que a diferencia de las pruebas anteriores, en las que sólo se hicieron 5 réplicas, para estos casos se incrementaron el número a 10 para obtener una cantidad mayor de datos y observar mejor el comportamiento del parámetro estudiado.

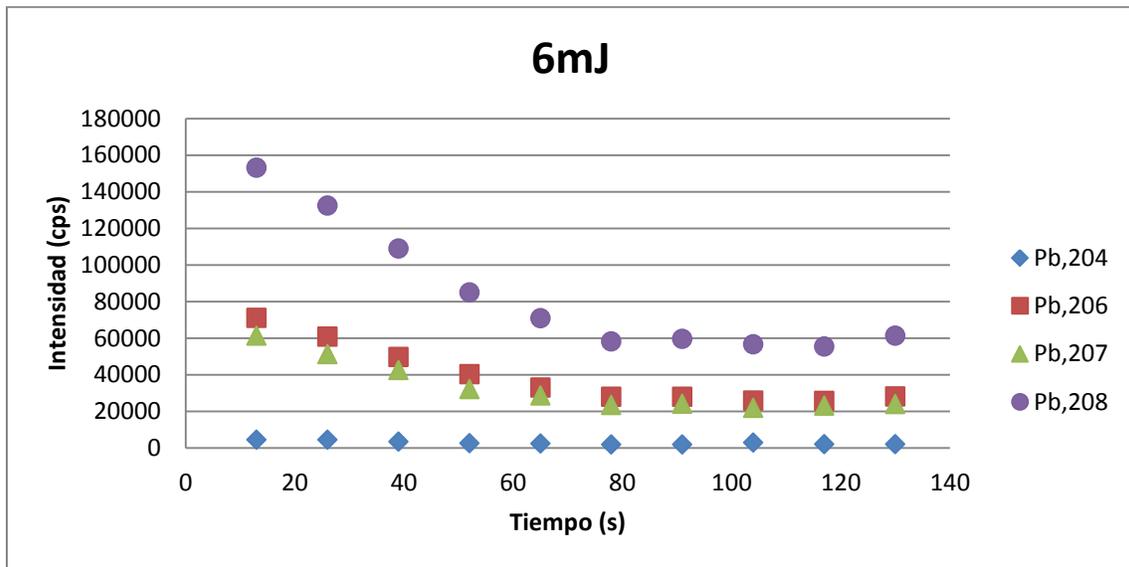


Gráfica 3-7. Efecto en la señal obtenida del estándar 1 con 1.2mJ de energía del láser para las masas de plomo: 204, 206, 207 y 208 respecto al tiempo con 10 réplicas.

ANÁLISIS DE PLOMO EN POLÍMEROS UTILIZANDO ABLACIÓN LASER ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.



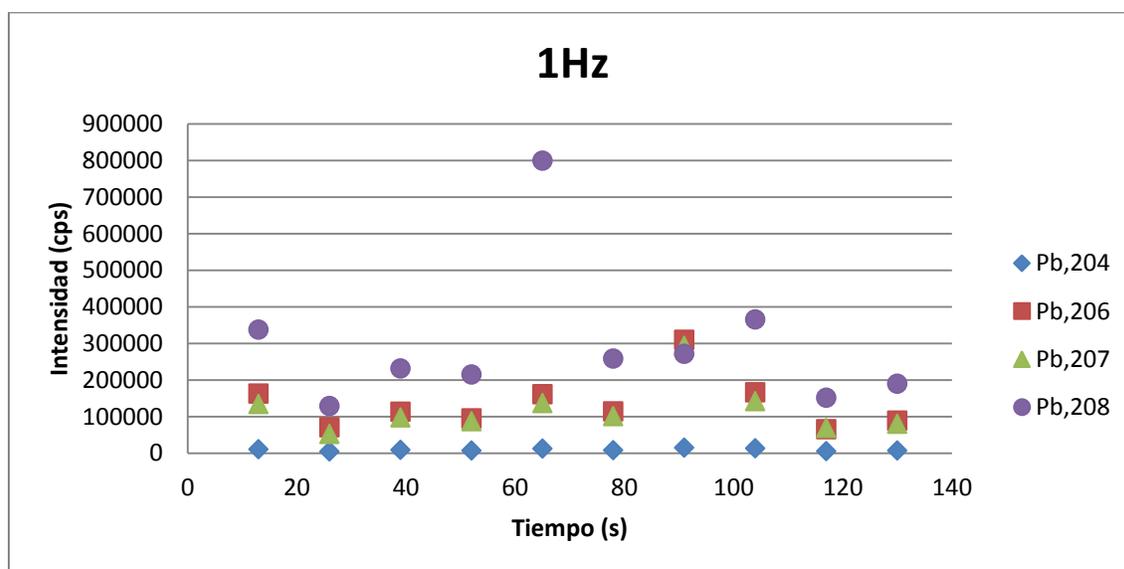
Gráfica 3-8. Efecto en la señal obtenida del estándar 1 con 3mJ de energía del láser para las sigüentes masas de plomo: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo con 10 réplicas.



Gráfica 3-9. Efecto en la señal obtenida del estándar 1 con 6mJ de energía del láser para las masas de plomo: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo con 10 réplicas.

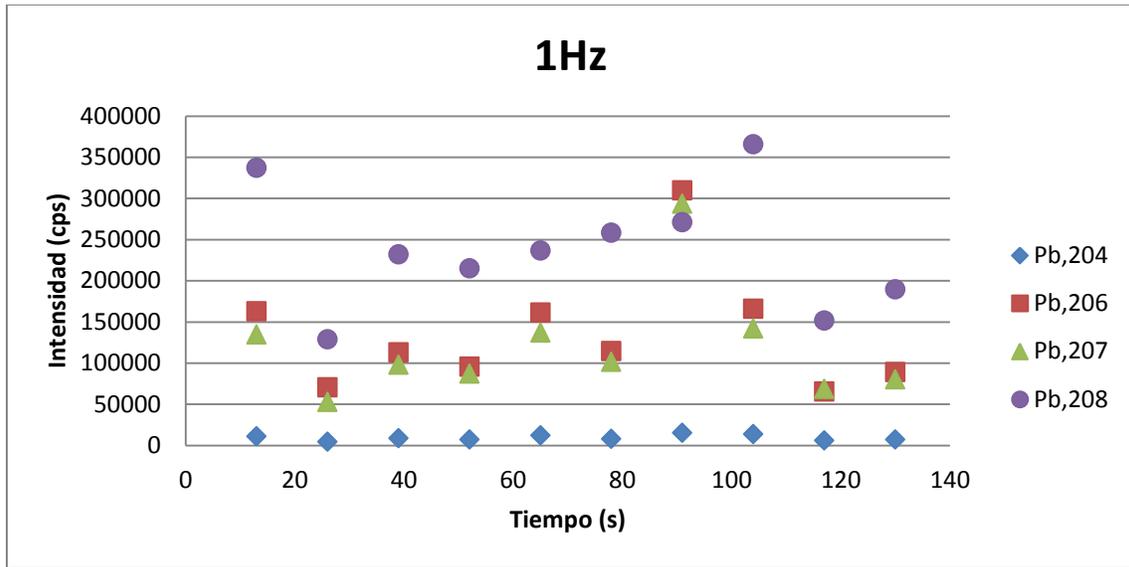
Efecto de la frecuencia

Este parámetro debe ser controlado debido a las heterogeneidades que se pueden presentar en los estándares o muestras, ya que al referirse a la frecuencia, se está refiriendo a la cantidad de disparos que recibirá un área determinada por unidad de tiempo. Por lo cual las siguientes gráficas (3.10 a 3-14) muestran el efecto de la frecuencia del láser respecto a la señal obtenida para diferentes masas de plomo manteniendo constante una energía de 6mJ y área del ablación de $31415\mu\text{m}^2$ con el fin de encontrar la frecuencia que permita obtener una intensidad de señal con una mínima variación con respecto al tiempo, la cual permita obtener una curva de calibración aceptable.

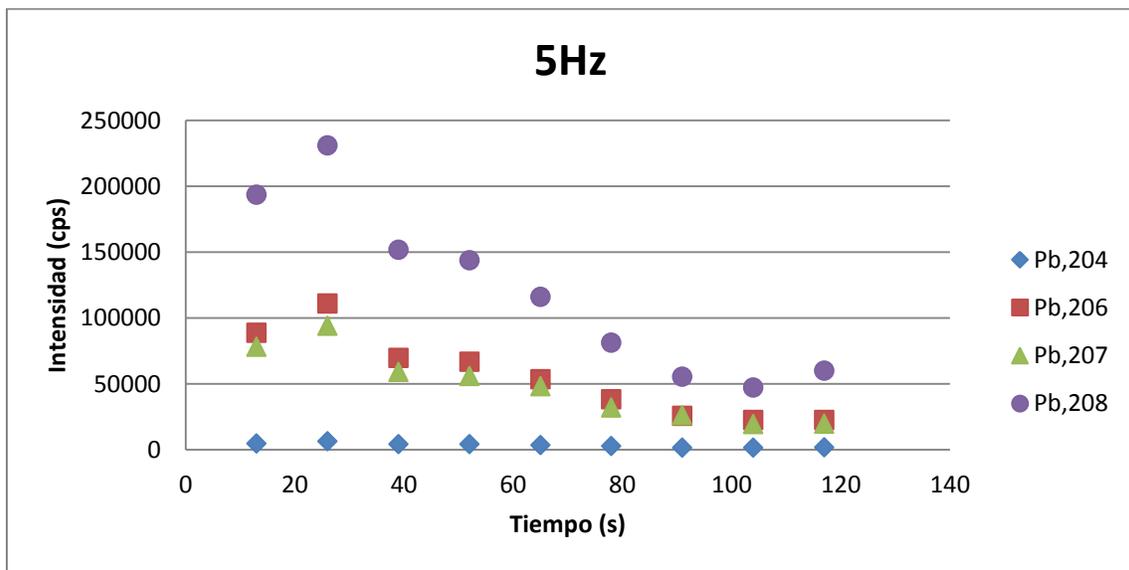


Gráfica 3-10. Efecto en la señal obtenida con una frecuencia de 10Hz para las siguientes masas de plomo del estándar 1: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo con 10 réplicas

ANÁLISIS DE PLOMO EN POLÍMEROS UTILIZANDO ABLACIÓN LASER ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.

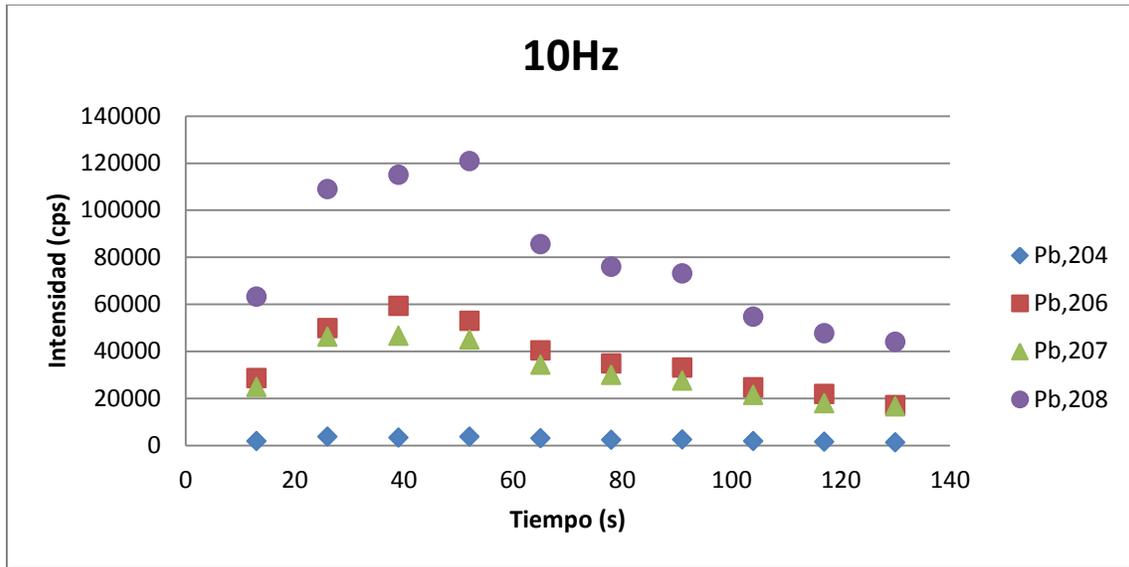


Gráfica 3-11. Efecto en la señal obtenida con una frecuencia de 1Hz para las masas de plomo del estándar 1: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo con 10 réplicas sin el punto a los 65 segundos y 799326 cps.

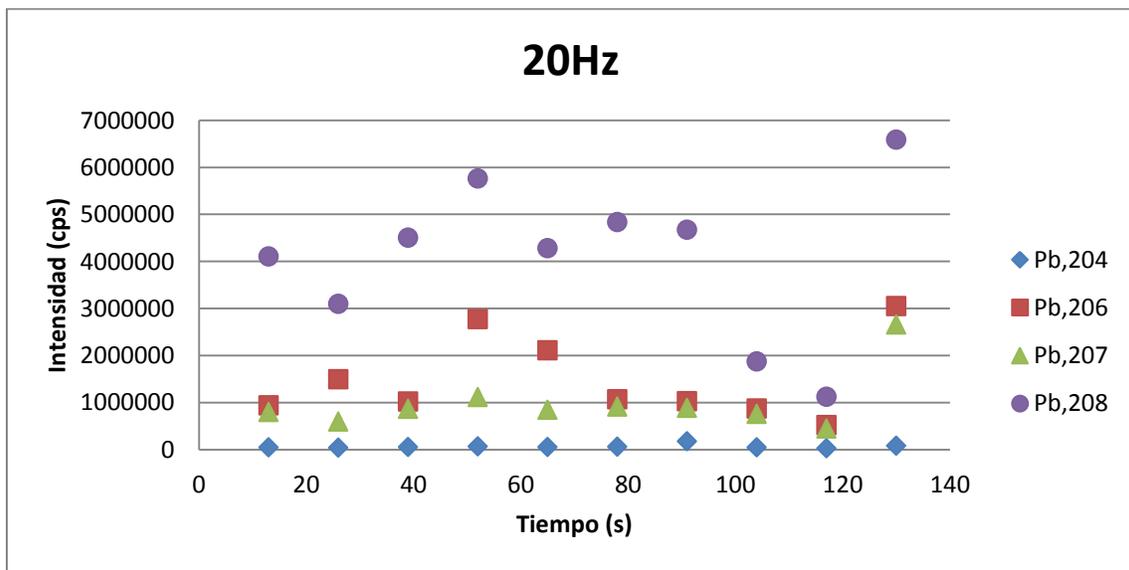


Gráfica 3-12. Efecto en la señal obtenida con una frecuencia de 5Hz para las siguientes masas de plomo del estándar 1: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo con 10 réplicas

ANÁLISIS DE PLOMO EN POLÍMEROS UTILIZANDO ABLACIÓN LASER ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.



Gráfica 3-13. Efecto en la señal obtenida con una frecuencia de 10Hz para las masas de plomo del estándar 1: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo con 10 réplicas.



Gráfica 3-14. Efecto en la señal obtenida con una frecuencia de 20Hz para las masas de plomo del estándar 1: 204,206, 207 y 208 respecto al tiempo con 10 réplicas.

4 Análisis y Discusión

En la gráfica 3.1 se observa una intensidad baja para todas las masas de plomo estudiadas, menor a 50 cps, lo cual indica que las condiciones tanto de la cámara como del sistema de acarreo de muestra (mangueras) se encuentra limpio. Con este resultado se tiene la pauta para continuar con el proceso de ablación y pruebas de los diferentes parámetros a optimizar.

4.1 Optimización del área ablacionada

En la gráfica 3.2 con el área ablacionada más pequeña de $176\mu\text{m}^2$ se aprecia una inestabilidad en la intensidad obtenida debido probablemente a que la cantidad de materia que está entrando al ICP-MS no es suficiente para que el sistema de separación pueda llevar a cabo eficientemente su trabajo, es decir separar las masas de plomo de acuerdo a la relación masa/carga. Este comportamiento es parecido al de la gráfica 3.1 donde no se llevó a cabo el proceso de ablación y las masas por ende no se deberían separar ya que no está entrando plomo al sistema y la señal obtenida de cada una de las masas es probablemente debida al “ruido de fondo ” producido por el equipo.

En la gráfica 3.3 con un área ablacionada de $490\mu\text{m}^2$ se observa un estado transitorio de la señal obtenida para todas las masas de plomo, esto probablemente debido a que la cantidad de masas que llega no es la misma y de acuerdo a la tendencia de ir incrementando la señal con respecto al tiempo, podría deberse a que el tiempo de retraso de lectura es corto para que la señal se logre estabilizar. Por otra parte, aún se aprecia un comportamiento contrario al esperado de las masas estudiadas es decir la masa de menor abundancia (204) presenta la mayor intensidad con respecto a la más abundante (208) en los primeros instantes de lectura y hasta el segundo 100 donde la masa 208 continua incrementando mientras la masa 204 pareciera comenzar a estabilizarse.

En la gráfica 3.4 con un área ablacionada de $1963\mu\text{m}^2$ se logran separar las diferentes masas de plomo además de presentar un comportamiento tal y como se reporta en la

bibliografía, es decir, la masa de mayor abundancia 208 (más sensible) presenta la mayor intensidad mientras que la de menor abundancia presenta el valor más bajo. A pesar de que con esta área se obtuvo un comportamiento más cercano al esperado, la variación de la señal con respecto al tiempo sigue siendo similar a la gráfica anterior, ya que después del segundo 100 la señal para todas las masas comienza a disminuir y con tendencia a estabilizarse.

En las gráficas 3.5 y 3.6 correspondientes a un área ablacionada de 7853 y $31415\mu\text{m}^2$ respectivamente, se aprecia un comportamiento similar al de la gráfica 3.4, ya que en estas dos gráficas hay una buena separación entre las masas de plomo estudiadas, así como una tendencia a estabilizarse, después del segundo 80.

De las gráficas anteriores se observa que la masa 204 es la que presenta una menor variación de la intensidad con respecto al tiempo para áreas mayores o iguales a $490\mu\text{m}^2$, y con estos mismos valores de área se obtiene una buena separación de las masas de plomo estudiadas. Por otra parte es notorio que al incrementar el área ablacionada, la intensidad de la señal también va aumentando.

4.2 Efecto de la energía del láser

En la gráfica 3.7 se observa que con 1.2mJ de energía del láser no se logran distinguir las diferentes señales para cada masa de plomo, esto debido a que la cantidad de materia transportada al plasma es mínima. Si se comparan los valores con los de la gráfica 3.1, que corresponden al aire donde se obtienen valores de intensidad promedio de 10cps para todas las masas de plomo sin ablación, podemos notar que tienen un comportamiento similar. Con 1.2mJ de energía y una intensidad promedio de 80cps se observa que la ablación sí se está llevando a cabo pero no es suficiente para poder separar la intensidad de las diferentes masas de plomo estudiadas.

En la gráfica 3.8 se aprecia claramente que con 3mJ de energía del láser se obtiene una mejor ablación ya que en primera instancia se pueden diferenciar cada una de las masas de plomo, además de que se tiene una tendencia parecida a la que se presentó

en las gráficas 3.3 a 3.6, donde a partir del segundo 80 la intensidad comienza a estabilizarse.

En la gráfica 3.9 correspondiente a una energía de 6mJ, se aprecia desde el inicio una separación bien definida de las masas de plomo así como un comportamiento de la intensidad con relación a la abundancia de éstas como se reporta en la literatura. Aunado a esto se aprecia, al igual que en las gráficas anteriores, que la zona de estabilidad comienza después del segundo 80, siendo este valor de energía el que presenta una mejor estabilidad de la señal obtenida con respecto a los anteriores y a su vez corrobora la tendencia que se había venido presentando después del tiempo mencionado.

De lo anterior se obtiene que con 3 y 6mJ de energía del láser se puede trabajar sin ningún problema ya que se llevan a cabo una buena separación de las masas de plomo y estabilidad de la señal con respecto al tiempo. La diferencia de trabajar con una u otra estriba en que la intensidad aumenta drásticamente cuando se incrementa la energía lo cual podría en un momento dado saturar al detector si se trabaja con estándares de mayor concentración, por lo cual la energía de 3mJ resulta en gran medida una mejor elección, recordando que esta prueba se hizo con el estándar de concentración más baja.

4.3 Efecto de la frecuencia

En la gráfica 3.10, correspondiente a 1Hz se aprecia en primera instancia que hay un punto que se dispara del promedio, el cual probablemente haya sido causado debido a que en el área ablacionada no se tiene una concentración homogénea del plomo. Sin embargo en la gráfica 3.11 se han eliminado esos dos puntos con el fin de poder observar claramente el comportamiento de las diferentes masas estudiadas. Se observa que hay una buena separación y comportamiento de la intensidad respecto a cada una de las masas según su sensibilidad. Por otra parte, en comparación con el área ablacionada y la energía del láser, en este caso pareciera que la señal se estabiliza después de 30 segundos a diferencia de los datos obtenidos en los

parámetros ya analizados donde se alcanzaba una estabilidad después del segundo 80.

En la gráfica 3.12 con una frecuencia de 5Hz se aprecia un comportamiento similar al obtenido en las gráficas 3.4-3.6 correspondientes al área ablacionada y a las gráficas 3.8 y 3.9 correspondientes al efecto de la energía donde hay una buena separación de las masas y la zona de estabilidad se alcanza a partir del segundo 80. No obstante, la intensidad de la señal resulta ser menor cuando se ablaciona a 5Hz que cuando se ablaciona con 1Hz, lo cual no concuerda con el comportamiento esperado, es decir, al aumentar la frecuencia aumenta la intensidad de la señal. Dicho comportamiento podría deberse a una contaminación ocasionada por los valores tan altos obtenidos en ciertas áreas de ablación. Sin embargo en la gráfica 3.13 correspondiente a 10Hz se obtiene una intensidad promedio para todas las masas por debajo de la obtenida con 1Hz, lo cual contradice totalmente la hipótesis planteada con respecto a este parámetro y su comportamiento, ya que al aumentar la frecuencia la cantidad de materia ablacionada va a ser mayor y por ende la cantidad que ingrese al plasma y llegue al detector también será mayor.

En la gráfica 3.14 con 20Hz, siendo ésta la frecuencia más alta utilizada se observa que las masas 204 y 208, de menor y mayor abundancia correspondientemente se comportan de acuerdo a lo esperado en cuanto a la intensidad, no siendo así las masas centrales, 206 y 207 las cuales no se logran separar bien. Por otra parte es notorio que las masas presentan una mayor variación con respecto al tiempo en comparación con las anteriores, lo cual se puede atribuir a la cantidad de materia que llega al detector ya que se parte del hecho de que cada haz que incide en el polímero va a desprender la misma cantidad de masa lo cual es meramente ideal, pues en la realidad no se puede obtener la misma cantidad de materia en dos puntos diferentes debido a los diversos fenómenos que se llevan a cabo en el proceso de ablación los cuales se mencionaron en el capítulo 1.5.

De lo anterior se deduce que para frecuencias menores a 5Hz no se tiene una ablación considerable y para mayores o iguales a 10Hz la variación de la intensidad respecto al tiempo se incrementa drásticamente, por lo que la frecuencia recomendada para la ablación debe estar entre 5 y 10Hz.

4.4 Ablación de estándares y curva de calibración

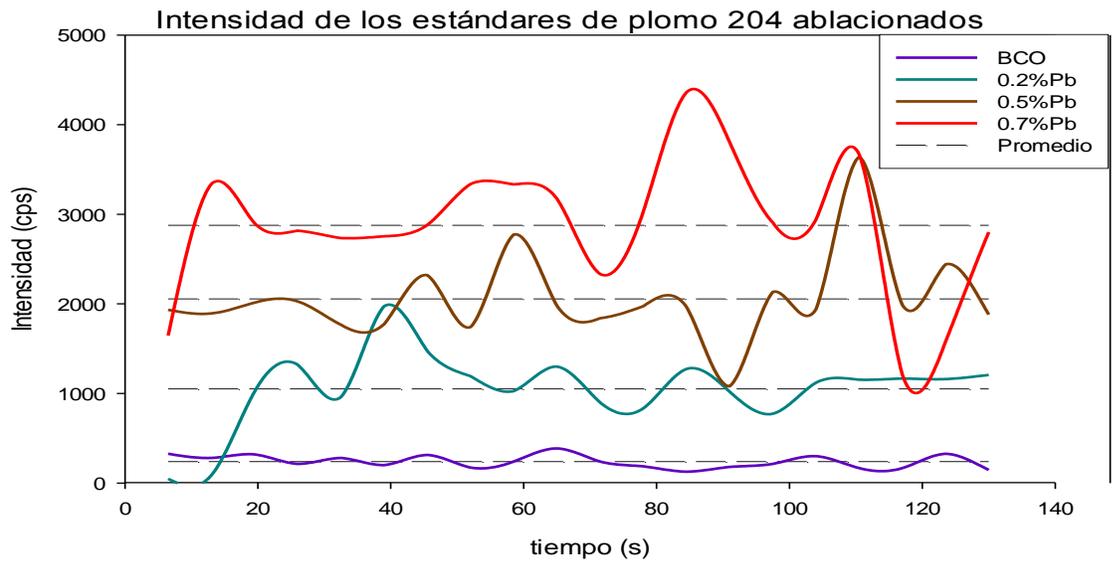
De acuerdo al análisis realizado en el apartado anterior y ayuda del anexo 3 se seleccionaron los siguientes parámetros del láser para ablacionar al blanco y estándares faltantes para construir una curva de calibración aceptable la cual permita hacer un análisis cuantitativo. Para este fin se seleccionó la masa 204 de menor abundancia ya que presentó un comportamiento más estable con respecto al tiempo y a su vez ser la de menor intensidad evitando así una saturación del detector.

Por otra parte los parámetros del plasma utilizados fueron los mismos que se describen en la tabla 3.5 ya que con ellos se logró introducir la muestra sin ningún problema.

Parámetro	Valor
Energía de ablación	5.4 mJ
Longitud de onda	266 nm
Frecuencia	5 Hz
Área ablacionada	490 μm^2
Volumen de la cámara de ablación	30 cm ³
Modo de operación	Pulsado

Tabla 4.1. Parámetros utilizados para la ablación de estándares

ANÁLISIS DE PLOMO EN POLÍMEROS UTILIZANDO ABLACIÓN LASER ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.

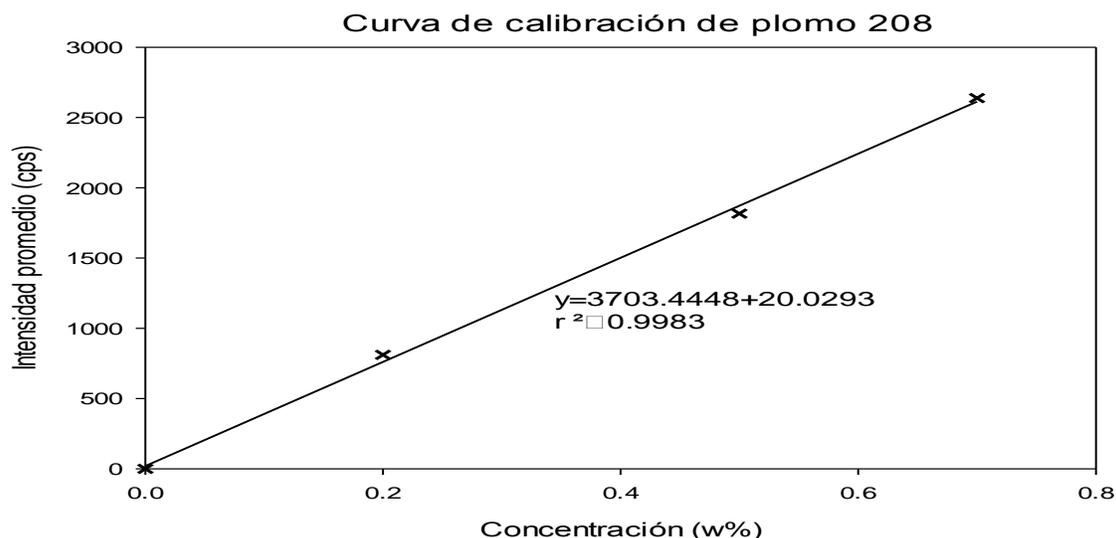


Gráfica 4.1. Intensidad de los estándares y blanco respecto al tiempo para la masa 204 de Pb

Muestra	Promedio	Desv. std	%RSD
BCO	239.337	73.029	30.51
STD 0.2%	1050.416	422.731	40.24
STD 0.5%	2055.29	493.45	24.01
STD 0.7%	2877.246	752.601	26.16

Tabla 4.2 principales parámetros estadísticos para la masa 204 de plomo.

Con los resultados obtenidos en la tabla 4.2 se construyó la siguiente curva de calibración.



Gráfica 4.2. Curva de calibración para la masa 204 de Pb.

Se calculó el límite de detección (LOD) de acuerdo a la Unión Internación de Química Pura y Aplicada (IUPAC) como: $LOD=3.3\sigma$ donde σ es la desviación estándar de la señal del blanco, dando como resultado un $LOD=0.0596\%w$

Por otra parte se caculó el límite de cuantificación (LOQ) de acuerdo a la misma IUPAC como: $LOQ=10\sigma$, obteniendo para este caso un $LOQ=0.1325\%w$

Con la curva de calibración obtenida dio pauta para la lectura de 3 muestras con los mismos parámetros del láser y plasma citados anteriormente, obteniendo las siguientes intensidades y concentraciones en %w.

Muestra	Promedio	Desviación estándar	%RSD	Concentración w%
Polímero naranja	147.668	60.652	41.073	<LOD
Polímero morado	365.344	80.808	22.118	<LOD
Polímero Verde	179.336	63.096	35.183	<LOD
BCO	239.337	73.029	30.510	

Tabla 4.3. Principales parámetros estadísticos para las muestras ablacionadas.

5 Conclusiones

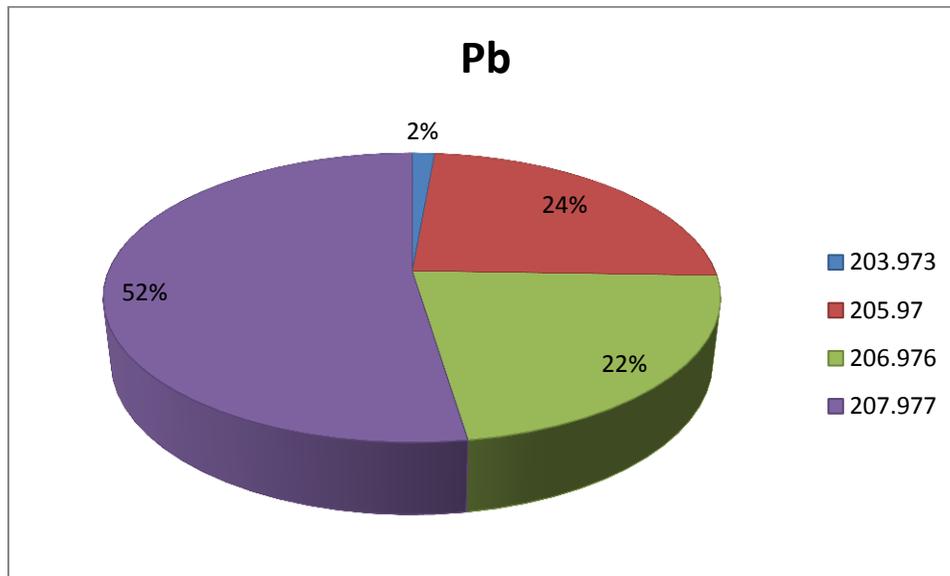
- Se logró elaborar estándares sólidos de plomo en HPDE de diferentes concentraciones.
- Se encontraron los parámetros óptimos del láser para la ablación de los estándares y muestras de polímeros.
- Con las condiciones recomendadas del ICP-MS fue posible analizar las muestras ablacionadas.
- Con las condiciones óptimas del acoplamiento LA-ICP-MS se observó que la señal aumenta proporcionalmente al incrementar la frecuencia, área ablacionada y energía del láser.
- Con las condiciones optimizadas y los estándares se obtuvo una curva de calibración lineal.
- Con la curva de calibración lineal obtenida fue posible analizar muestras comerciales de polímero en un tiempo de 3 minutos.

6 Bibliografía

1. **Hodgson, E.** *A textbook of modern toxicology. Hoboken.* New Jersey : John Wiley & Sons., 2010.
2. **Gilbert, Steven G.** *A Small Dose Of Toxicology The Health Effects of Common Chemicals.* Seattle USA : CRC PRESS LCC, 2004. págs. 86-118.
3. **Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé.** *Ciencia e ingeniería de los materiales.* México : Thomson, 2004.
4. **Nicholson, J. W. and Royal Society of Chemistry (Great Britain).** *The chemistry of polymers.* . Cambridge, U.K. : Royal Society of Chemistry, 1997.
5. **Billmeyer, Fred Wallace.** *Ciencia De Los Polímeros.* España : Reverté , 2004.
6. **Bahadur, P. and N. V. Sastry.** *Principles of polymer science.* segunda. Harrow : Alpha Science International., 2005. págs. 1-10.
7. **Paul N. Cheremisinoff, Nicholas P. Cheremisinoff.** *Lead : A guidebook to hazard detection, remediation, and control.* New York : Prentice Hall, 1993. págs. 1-21,105-164.
8. *Analysis of Plastics.* **Forrest, Martin J.** 5, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire SY4 4NR, United Kingdom : Rapra Technology Limited, 2002, Rapra Review Reports, Vol. 13. ISSN: 0889-3144.
9. **Thomas, Robert.** *Practical Guide To Icp-MS: A Tutorial For Beginners.* 2a. Boca Raton : CRC Press, 2008.
10. **Bertolotti, Mario.** *THE HISTORY OF THE LASER.* Bristol, UK : Institute of Physics Publishing, 2005.
11. **Hecht, Jeff.** *The Laser Guidebook.* 2a . New York : McGraw-Hill, 1992.
12. **Weber, Marvin.** *Handbook of Lasers.* Boca Raton : CRC Press, 2001.
13. **Moenke-Blankenburg, Lieselotte.** *Laser Microanalysis.* New York : John Wiley, 1989. págs. 219-229.
14. *Resolución Espacial En La Ablación Láser Acoplada A La Espectrometría De Masas Con Fuente De Plasma De Acoplamiento Inductivo.* **Dorado., A. G.-Coedo* y M.T.** Madrid : s.n., Enero-Febrero de 2010, Revista De Metalurgia, Num.46, págs. 52-68. ISSN: 0034-8570.
15. *A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS.* **Wiedmeyer, Thomas W. May and Ray H.** 5, New Haven Road, USA : The Perkin-Elmer Corporation, Septiembre de 1998, Vol. 19. ISSN 0195-5373.
16. **DORRONSORO Mendiguren, Miguel.** *La tecnología del láser: fundamentos.* Madrid : Mc Graw Hill, 1996.

17. **Broekaert, J. A. C.** *Analytical atomic spectrometry with flames and plasmas*. Weinheim Chichester : Wiley-VCH ;John Wiley distributor, 2005.
18. **Lajunen, L. H. J., P. Perämäki, et al.** , . *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2004.
19. **Dean, J. R.** *Practical inductively coupled plasma spectroscopy*. Chichester (West Sussex) : John Wiley & Sons, 2005.
20. **Skoog, D. A., F. J. Holler, et al.** *Principios de análisis instrumental*. Madrid : McGraw-Hill, 2001.
21. **Bäuerle, D.** *Laser processing and chemistry*. segunda. Alemania : Springer, 1996. pág. 3.
22. *NOM-015/1-SCFI/SSA-1994*.
23. *PROY-NOM-252-SSA1-2008* .
24. Agencia de Sustancia Toxicas y el Registro de Enfermedades . [En línea] [Citado el: 10 de Enero de 2012.] http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts13.html.

Anexos 1: Abundancia de las masas de plomo



Gráfica 6-1. Porcentaje de abundancia de las diferentes masas de plomo

Anexo 2: Prueba Daily

Esta prueba consiste en un performance del equipo con el fin de que se garantice un funcionamiento adecuado. Dicho performance es un método que está automatizado, en el cual se comparan las intensidades de ciertas masas, iones y formación de óxidos con valores mínimos recomendados para iniciar un análisis. En la siguiente ventana se muestran los valores de cada uno de las masas analizadas.

ANÁLISIS DE PLOMO EN POLÍMEROS UTILIZANDO ABLACIÓN LASER ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.

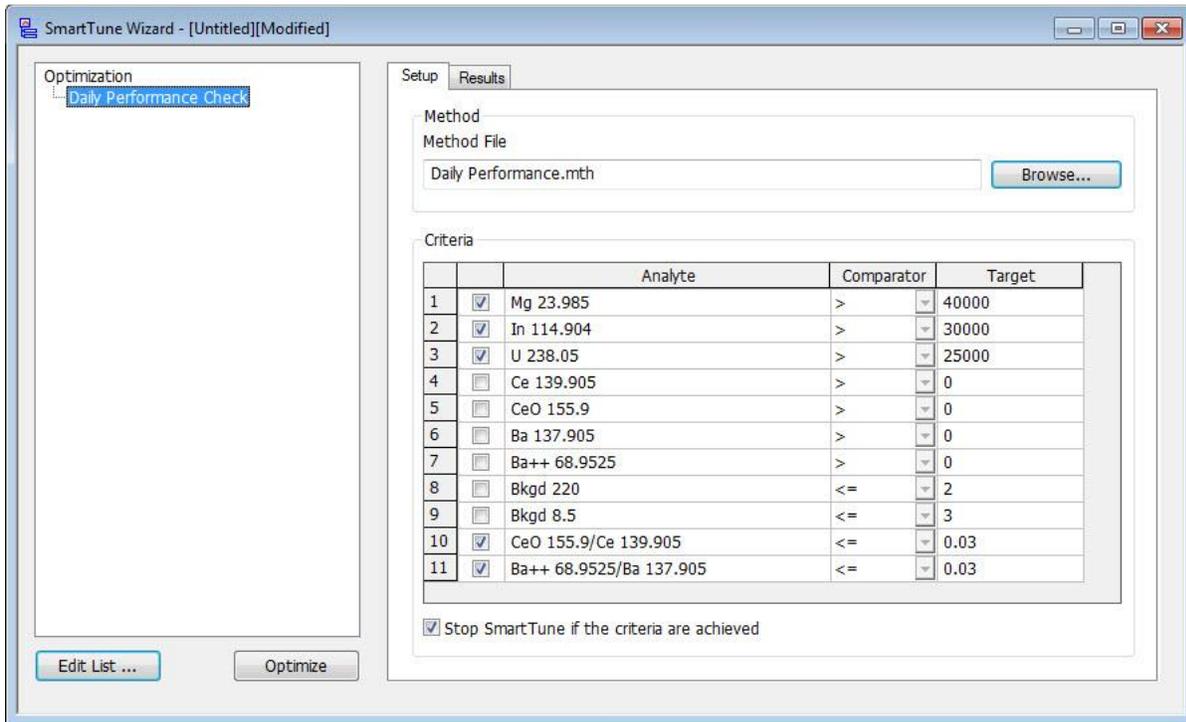


Ilustración 6-. Ventana donde se lleva a cabo el Daily

Anexo 3.0: Método para plomo

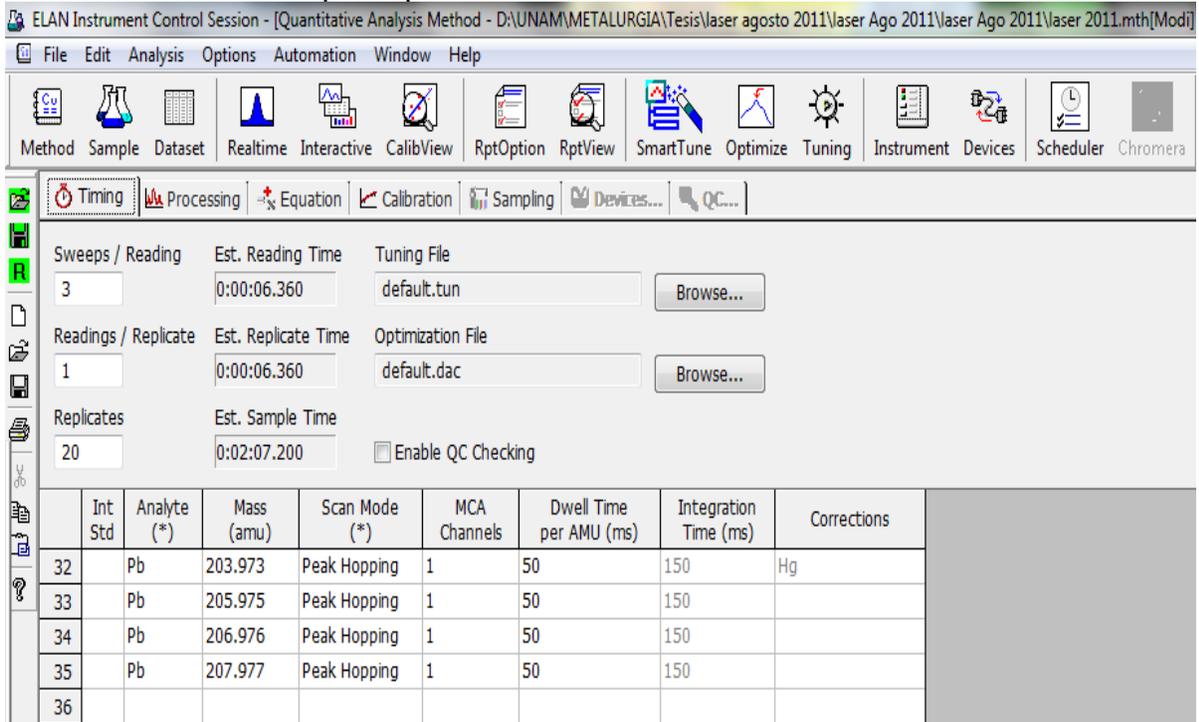


Ilustración 6-1. Parámetros que se definen en el método, en este caso los relacionados con el tiempo.

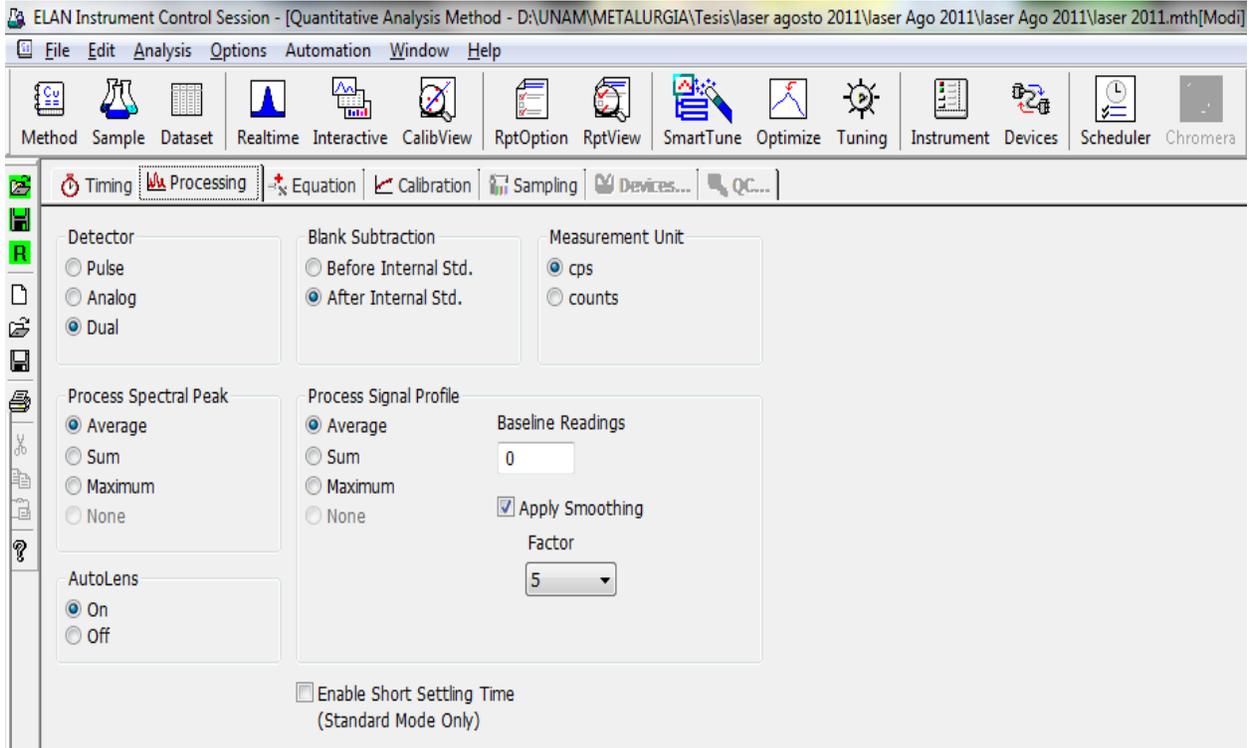
ANÁLISIS DE PLOMO EN POLÍMEROS UTILIZANDO ABLACIÓN LASER ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.

The screenshot shows the ELAN Instrument Control software interface. The main window title is "ELAN Instrument Control Session - [Quantitative Analysis Method - D:\UNAM\METALURGIA\Tesis\laser agosto 2011\laser Ago 2011\laser Ago 2011\laser 2011.mth[Modi]". The menu bar includes File, Edit, Analysis, Options, Automation, Window, and Help. The toolbar contains icons for Method, Sample, Dataset, Realtime, Interactive, CalibView, RptOption, RptView, SmartTune, Optimize, Tuning, Instrument, Devices, Scheduler, and Chromera. The 'Equation' tab is active, showing a table of correction parameters for lead isotopes.

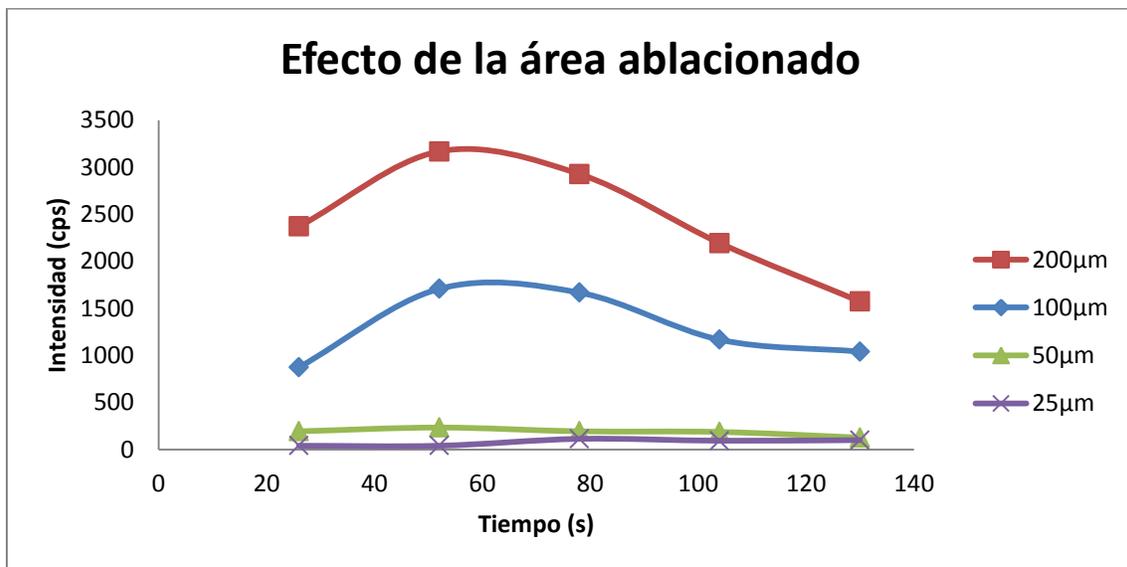
Int Std	Analyte (*)	Mass (amu)	Corrections	Potential Interferences
32	Pb	203.973	- 0.230074 * Hg 202	Hg, WO
33	Pb	205.975		
34	Pb	206.976		
35	Pb	207.977		
36				

ILUSTRACIÓN 6-2. Parámetros que se definen en el método, en este caso los relacionados con las correcciones que el equipo aplicara

ANÁLISIS DE PLOMO EN POLÍMEROS UTILIZANDO ABLACIÓN LASER ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.



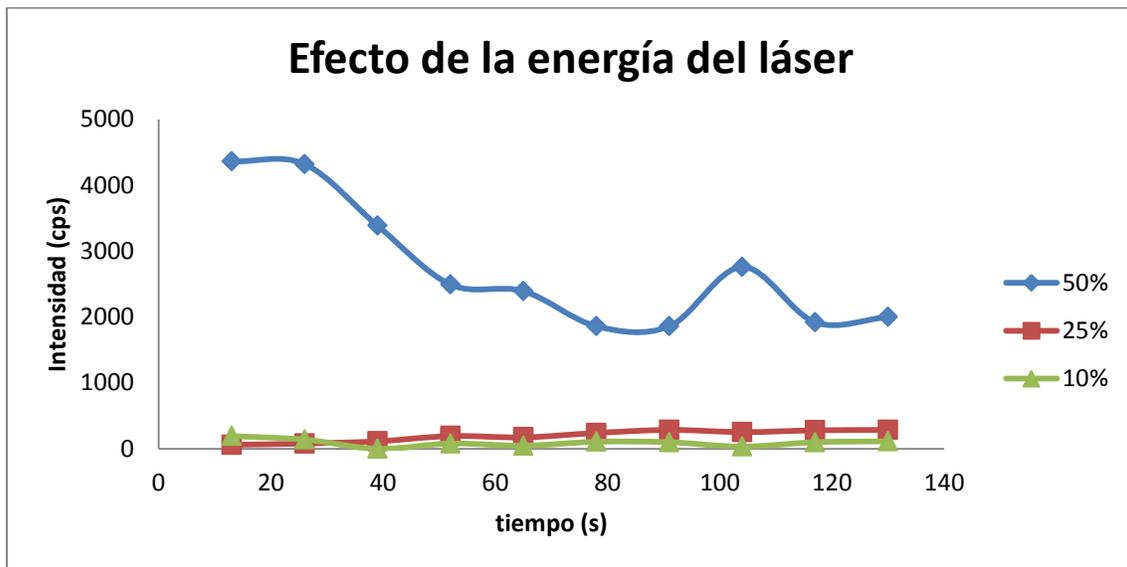
Anexo 3: Efecto de los parámetros: área, energía y frecuencia del láser para la masa de plomo 204.



Gráfica 6-2. Efecto del área ablacionada en la intensidad obtenida para la masa plomo 204,

Área (μm^2)	Intensidad promedio (CPS)
490	77
1963	186
7853	1290
31415	2446

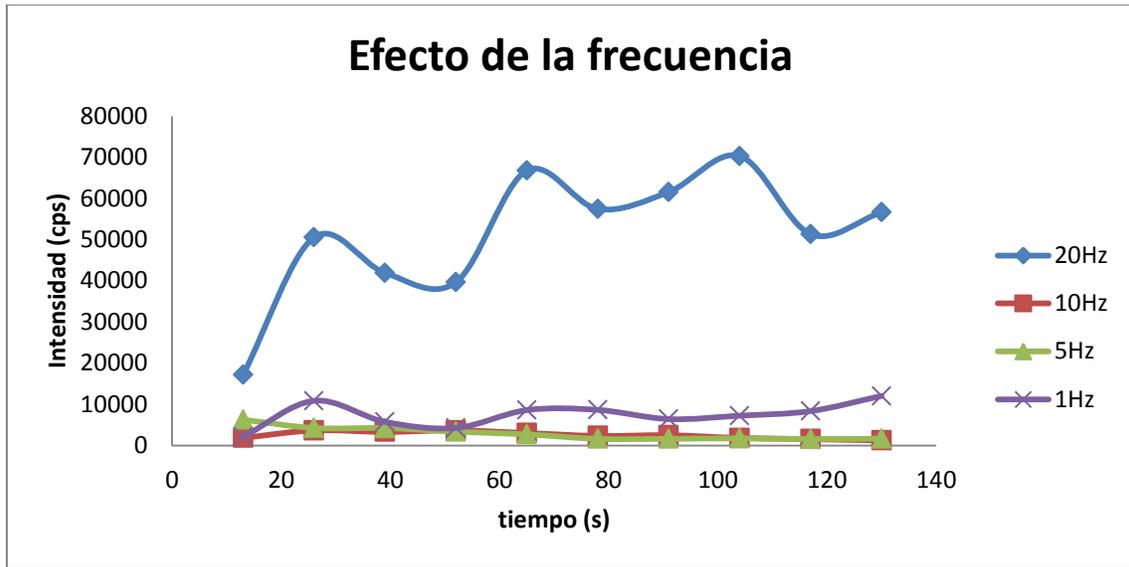
Tabla 6.1. Promedio de las intensidades de cada uno de las áreas propuestas.



Gráfica 6-3. Efecto de la energía para la masa de plomo 204

Energía (%)	Intensidad promedio (CPS)
50	2735.87
25	196.66
10	91.33

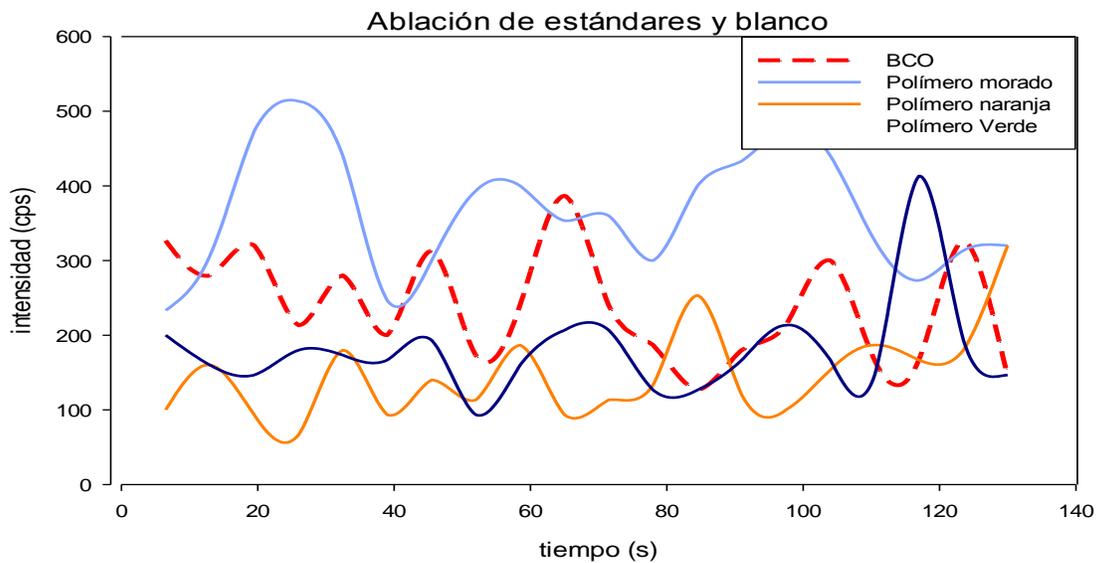
Tabla 6.2 promedio de las intensidades de cada una de las energías propuestas



Gráfica 6-4. Efecto de la frecuencia en la intensidad obtenida con la masa de plomo 204

Frecuencia (Hz)	Intensidad promedio (CPS)
1	7428.09
5	2901.03
10	2496.45
20	51344.70

Tabla 6.3 Promedio de las intensidades de cada una de las frecuencias propuestas.



Gráfica 6-5. Intensidad de las muestras con respecto al blanco de calibración