



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**DETECCIÓN DE TRAZAS DE ELEMENTOS EN AGUA
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ROMPIMIENTO
INDUCIDO POR LÁSER**

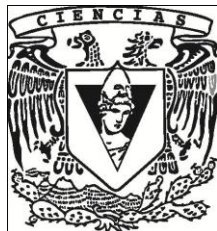
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A:

ABIGAIL TRUJILLO VÁZQUEZ



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. HUGO MARTIN SOBRAL
2013**



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.

Hoja de Datos del Jurado

<p>1. Datos del alumno Trujillo Vázquez Abigail 58 28 44 65 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 305168294</p>	<p>2. Datos del tutor Dr. Hugo Martín Sobral</p>
<p>3. Datos del sinodal 1 Dr. Mathieu Christian Anne Hautefeuille</p>	<p>4. Datos del sinodal 2 Dr. Arturo Robledo Martínez</p>
<p>5. Datos del sinodal 3 Dr. Roberto Sanginés De Castro</p>	<p>6. Datos del sinodal 4 Dr. Ciro Eliseo Márquez Herrera</p>
<p>7. Datos del trabajo escrito Detección de trazas de elementos disueltos en agua mediante espectroscopía de rompimiento inducido por láser 101 p 2013</p>	

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme acceder a una excelente educación. Por brindarme una formación integral y darme los espacios y los medios para crecer tanto personal como profesionalmente. Agradezco profundamente el honor de pertenecer a la Máxima Casa de Estudios de este país.

Al Dr. Hugo Martín Sobral por el apoyo académico que me brindó durante la última etapa de la carrera, así como en la realización de este trabajo, del cual ha sido un asesor paciente y atento. Asimismo, agradezco su confianza y amistad.

A mis padres Arturo Trujillo y Micaela Vázquez, por su apoyo incondicional, su cariño infinito, su amistad y su tiempo. Por ser para mí un ejemplo de sensatez y virtud, por tener siempre los mejores consejos y las palabras adecuadas para reconfortar. Gracias, especialmente, por enseñarme a ser feliz.

A Gerardo Chávez por haber llenado los últimos años de instantes memorables y por seguir siendo mi compañía más asidua y grata. Por ser mi soporte en las dificultades y mi punto de apoyo en las decisiones. Por aportar con su carácter afable y su don artístico, la belleza, tranquilidad y alegría que tanto disfruto. Por ayudarme a enriquecer mi visión del mundo y por ser mi inspiración para ser mejor.

A Ingrid Membrillo y Ricardo Guerrero, amigos entrañables, con quienes además de aprender y estudiar a lo largo de la carrera, compartí incontables momentos y experiencias en los más diversos escenarios. Gracias por todo lo que han aportado a mi vida. Considero una enorme fortuna el habernos conocido y haber forjado una sólida y sincera amistad.

A Erandi Tzayani Rodríguez, Andrea Burgos, Alejandra Ruiz, Daniel Ávila, Mónica Peña, Omar Recillas y Miguel García Delgado quienes estuvieron a mi lado desde el inicio de la carrera y se han convertido en los mejores amigos que encontré en la Facultad.

A Nelly Ramírez y Miqueas Fernando de la Cruz, por permanecer cerca. Amigos trascendentes y queridísimos, que me recuerdan el mágico pasado que compartimos y a la vez habitan el presente, permitiéndome conocer las nuevas maravillas de sus mundos.

Al jurado de esta tesis: Dr. Mathieu Hautefeuille, Dr. Arturo Robledo, Dr. Ciro Márquez y Dr. Roberto Sanginés por sus acertados comentarios y aportaciones, los cuales contribuyeron a mejorar este trabajo.

Adicionalmente agradezco al Dr. Roberto Sanginés su asesoría en mi iniciación en los experimentos del laboratorio donde se realizó este trabajo y su frecuente apoyo para resolver mis dudas.

A todos los profesores, compañeros de estudio y amigos que conocí en las diferentes etapas de la carrera, por hacer de mi estadía en la Facultad de Ciencias una experiencia extraordinaria.

A la DGAPA-UNAM que me proporcionó una beca de licenciatura a través de los proyectos PAPIIT IN110109-3 y IN101212-3.

Al CONACYT, Institución que me proporcionó una beca para la realización de esta tesis, a través del proyecto 102364.

Y al proyecto del ICyT “Detección de sustancias químicas en agua por medio de Espectroscopía de plasmas inducidos por láser” 239/2011 por proporcionar los recursos para la realización de esta investigación.

ÍNDICE

Resumen	iii
1. Introducción	1
1.1. Espectroscopía de rompimiento inducido por láser	2
1.1.1. Espectroscopía de emisión atómica	2
1.1.2. Características de LIBS	4
1.1.3. Evolución del plasma inducido por láser	6
1.1.4. Pasos del procedimiento de LIBS	7
1.2. Antecedentes de la técnica de LIBS en agua y hielo	8
1.3. Objetivos	12
1.4. Metodología	13
1.4.1. Experimento en agua en estado líquido	13
1.4.2. Experimento en agua en estado sólido	13
2. Caracterización de plasmas inducidos por láser	14
2.1. Concepto de plasma	14
2.2. Parámetros que caracterizan un plasma	15
2.3. Características de los plasmas inducidos con láser	18
2.3.1. Rompimiento	20
2.3.2. Procesos Involucrados en la Ablación Láser	20
2.3.3. Dependencia de la Ablación con la duración del pulso	21
2.3.4. Profundidad de absorción	22
2.4. Análisis de espectros atómicos	22
2.5. El ancho y la forma de las líneas espectrales	23
2.5.1. Ensanchamiento natural	25
2.5.2. Ensanchamiento Doppler	26
2.5.3. Ensanchamiento instrumental	27
2.5.4. Ensanchamiento por presión	28
2.5.4.1. Tipos de perturbaciones	29
2.6. Equilibrio Termodinámico Local en plasmas	30
2.6.1. Distribuciones estadísticas	31
2.6.2. Procesos colisionales	33
2.7. Determinación de la densidad y temperatura electrónica	35
2.7.1. Determinación de la temperatura electrónica	36
2.7.2. Determinación de la densidad electrónica por efecto Stark	39
2.8. Espesor óptico y plasmas ópticamente delgados	40
2.8.1. Auto-absorción	41
3. Análisis Cuantitativo e Instrumentación	42
3.1. Curvas de Calibración	42
3.1.1. Límites de Detección	43
3.2. Aplicaciones y ventajas de LIBS	45
3.3. Instrumentación	46

4.	Dispositivo y procedimiento experimental	49
4.1.	Elección de la configuración experimental	49
4.2.	Dispositivo experimental y sus componentes	51
4.2.1.	Láser pulsado	53
4.2.2.	Espectrógrafo	54
4.2.3.	Cámara ICCD	54
4.2.4.	Generador de pulsos con retraso variable (GR)	55
4.2.5.	Portamuestras	55
4.2.6.	Elementos ópticos: Espejos, Lente, Fibra Óptica	56
4.2.7.	Muestras calibradas	57
4.3.	Procedimiento Experimental	58
4.3.1.	Preparación de las muestras	58
4.3.1.1.	Muestras líquidas	59
4.3.1.2.	Muestras sólidas	59
4.3.2.	Mediciones	59
4.3.3.	Calibración	60
5.	Resultados y discusión	62
5.1.	Mediciones	62
5.2.	Identificación de especies y selección de líneas	65
5.3.	Optimización de los parámetros temporales	66
5.4.	Optimización de la energía	72
5.5.	Diferencias entre la emisión en agua en estado líquido y sólido	72
5.6.	Curvas de calibración y límites de detección	75
5.7.	Estudio del plasma	79
5.7.1.	Ajuste Lorentziano de las líneas	79
5.7.2.	Cálculo de la temperatura y la densidad electrónica	81
5.8.	Mejoras adicionales	93
6.	Conclusiones	95
	Bibliografía	97

Resumen

Al enfocar la radiación de un láser pulsado de alta potencia sobre una muestra, es posible generar un plasma. La técnica espectroscópica conocida como LIBS, por sus siglas en inglés (*laser-induced breakdown spectroscopy*), permite conocer la composición de la muestra mediante el análisis espectral de la luz procedente del plasma inducido por el pulso láser.

En este trabajo se aplica la técnica de LIBS en la detección de trazas de elementos presentes en agua. Para optimizar las condiciones experimentales se estudió la emisión del plasma formado en la superficie de la muestra en estado líquido y sólido. Asimismo se determinaron los parámetros temporales (tiempo entre la formación del plasma y el inicio de la captura de la luz) y (tiempo de exposición) que dan lugar a una mayor intensidad en las líneas de emisión para cada elemento de interés.

Los elementos disueltos en agua que se estudiaron fueron: Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Pb, Hg, P y As. Se construyeron curvas de calibración y se determinaron los límites de detección de los mismos. Se encontró que los límites de detección son del orden de partes por millón (ppm) y que al congelar la muestra mejoran entre 6 y 14 veces respecto a los obtenidos en agua, ya que las líneas de emisión son más intensas en el primer caso. Para explicar las diferencias entre los plasmas producidos en la fase sólida y líquida del agua, se estudió la densidad y la temperatura electrónica del plasma en ambos casos.

Este trabajo de tesis fue realizado en el Laboratorio de Láseres y Sensores Ópticos del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) bajo la dirección del Dr. Hugo Martín Sobral.

- A partir de esta investigación se publicó un artículo en la revista *Spectrochimica Acta Part B*, en octubre de 2012: H. Sobral, R. Sanginés, A. Trujillo-Vázquez *Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy*, *Spectrochim. Acta Part B* 78 (2012) 62-66.
- Asimismo los resultados fueron presentados en el *LV Congreso Nacional de Física* que se llevó a cabo en Morelia, Mich. en octubre de 2012, *DetECCIÓN de trazas presentes en agua por espectroscopía de rompimiento inducido por láser*, A. Trujillo-Vázquez.

Capítulo 1

Introducción

Se denomina LIBS, por sus siglas en inglés (*laser-induced breakdown spectroscopy*), a la espectroscopía de rompimiento inducido por láser. Este método emplea un láser pulsado de alta potencia y una lente para enfocar ópticamente la radiación sobre la superficie o en el interior de una muestra. Debido a la alta concentración energética se logra vaporizar una porción de ésta y se produce un plasma de la misma composición.

Una medición básica en LIBS consiste en captar y analizar espectralmente, la luz procedente del plasma inducido por el pulso láser. La intensidad de las líneas de emisión de un espectro proporciona información cuantitativa y cualitativa acerca de la composición de la muestra.

En tiempos recientes, el desarrollo tecnológico de los componentes y dispositivos utilizados en LIBS, tales como láseres, espectrógrafos y detectores, ha propiciado un creciente interés, no sólo en la física implicada en la formación del plasma, sino en las diversas aplicaciones analíticas de este método de espectroscopía de emisión atómica. Actualmente, la más común de sus aplicaciones es la detección de trazas de elementos en una matriz dada.

La ventaja de LIBS sobre otras técnicas analíticas, reside en su portabilidad y en la posibilidad de aplicarla en todo tipo de muestras, ya sea sólidas, líquidas o gaseosas, sin requerir preparación alguna.

Sus principales aplicaciones están centradas en los análisis de sólidos. Los líquidos en cambio, han sido menos estudiados con la técnica debido a que su tratamiento experimental presenta complicaciones adicionales, tales como salpicaduras, vibraciones de la superficie, un aumento en la energía requerida para generar el plasma, etc. En vista de esto, se considera que los parámetros físicos de LIBS en líquidos, deben ser optimizados

en función de los objetivos, los medios y las limitaciones del experimento, así como de las características de la muestra.

La detección y medición de contaminantes y minerales en agua mediante LIBS ha sido implementada desde hace varias décadas, pero hasta la fecha, el mayor interés sigue siendo el aumento de la sensibilidad de la técnica, principalmente en sus aplicaciones portátiles.

Con esta finalidad, en diversos trabajos se ha buscado evitar los inconvenientes de generar el plasma en un líquido usado, por ejemplo, sustratos absorbentes (como madera, carbono, papel y membranas de intercambio iónico) de tal modo que el plasma sea generado en una superficie sólida. No obstante, el uso de estos materiales es adecuado sólo cuando se desea detectar trazas de elementos que no están presentes en la composición original del sustrato. Por otro lado, para generar un plasma a partir de un sólido cuya composición consista sólo en los elementos de interés, se ha propuesto de congelar la muestra. Esto puede hacerse de manera rápida con el uso de nitrógeno líquido.

Con el objetivo de consolidar LIBS como una técnica confiable y precisa para el análisis de líquidos, es necesario continuar con la investigación experimental. En este trabajo se optimiza la técnica de LIBS para la detección de trazas presentes en agua. Se pretende que el mismo sirva como una contribución al campo de las técnicas de espectroscopía de emisión y asimismo, se suma a los recursos científicos destinados al cuidado del agua.

1.1. Espectroscopía de rompimiento inducido por láser (LIBS)

La espectroscopía de rompimiento inducido por láser (**LIBS**) es una técnica de diagnóstico óptico para el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición elemental de una muestra. Se trata de un tipo de espectroscopía de emisión atómica (AES) que utiliza un láser pulsado de alta potencia para generar un plasma y obtener información a partir del espectro de la luz emitida.

1.1.1. Espectroscopía de emisión atómica

La espectroscopía se basa en el análisis de la luz emitida al ocurrir una transición electrónica en los átomos de una sustancia. Los métodos de espectroscopía de emisión

atómica, conocidos como AES por sus siglas en inglés, se emplean para determinar la composición elemental de una muestra sólida, líquida o gaseosa. Con los AES, además de identificar los componentes de la muestra, es posible determinar las concentraciones relativas o masas absolutas de éstos.

Cada elemento tiene un espectro de emisión particular y único; por tanto, al conocer la posición (longitud de onda) de las líneas espectrales, se identifica al elemento. Por otro lado, la intensidad de las líneas, una vez hecha la calibración del sistema, da cuenta de la cantidad relativa del elemento en la muestra. Actualmente existen bases de datos electrónicas, como el NIST¹ que facilitan la identificación de las líneas de un espectro.

En los métodos AES se precisa de los siguientes pasos:

- Atomización o vaporización de la muestra para producir especies atómicas libres, neutras o iónicas.
- Excitación de los átomos.
- Detección de la luz emitida.
- Calibración de la intensidad relativa a la concentración o relación de masas.
- Determinación de concentraciones u otra información.

Los procedimientos específicos y la instrumentación utilizada en cada paso son determinados por las características de la muestra y por el tipo de de análisis (identificación o cuantificación).

En los inicios de las AES, que se remontan a 1860, la atomización y excitación eran provistos por una simple flama. Posteriormente se desarrollaron métodos más controlables, que utilizaban una corriente eléctrica para la excitación de la muestra.

Algunos de los métodos más conocidos de vaporización y excitación son los arcos de electrodos, el plasma inductivamente acoplado (ICP), el plasma directamente acoplado (DCP), el plasma inducido con microondas (MIP), y las lámparas catódicas. Estas fuentes tradicionales exigen contar con las facilidades de un laboratorio; además, la muestra requiere algún tipo de preparación previa.

¹National Institute of Standards and Tecnology

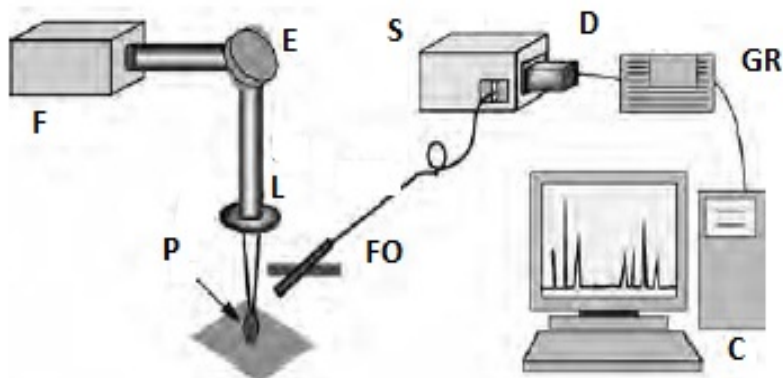


Figura 1.1:

Esquema de un aparato simple para espectroscopía de rompimiento inducido por láser, donde se ilustran los principales componentes. F: Láser, S: Espectrógrafo, D: Detector/cámara, GR: Generador de Retrasos, FO: Fibra Óptica, L: Lente convergente, E: Espejo, C: Computadora y P: Plasma [2].

La espectroscopía de rompimiento inducido por láser (LIBS) es una extensión del esquema de vaporización y excitación a frecuencias ópticas [1].

1.1.2. Características de LIBS

Para analizar una sustancia sólida, líquida o gaseosa, mediante la técnica de LIBS se hace incidir el haz de un láser pulsado de alta potencia en la superficie o en el interior de la muestra. La radiación es concentrada en un área específica utilizando una lente convergente. Un dispositivo básico de LIBS se muestra en Figura 1.1.

Si la densidad de potencia recibida por la muestra es lo suficientemente alta, se produce la ablación de una porción milimétrica de sustancia, la cual instantáneamente se calienta y da lugar a un plasma con una temperatura superior a los $10,000^{\circ}\text{C}$. A esas temperaturas el material ablacionado se disocia (ocurre el rompimiento) en especies excitadas iónicas y atómicas.

El plasma aparece a la vista como un destello brillante. La tasa inicial de expansión del plasma es de $10^5 - 10^6\text{ m/s}$, por lo que la emisión está acompañada de un estruendo debido a la onda de choque que proviene del volumen focal. La radiación emitida, es colectada mediante fibra óptica y enviada a un dispositivo selectivo dispersivo de frecuencias, como un espectrógrafo, que se encuentra conectado a un detector, el cual suele ser una cámara

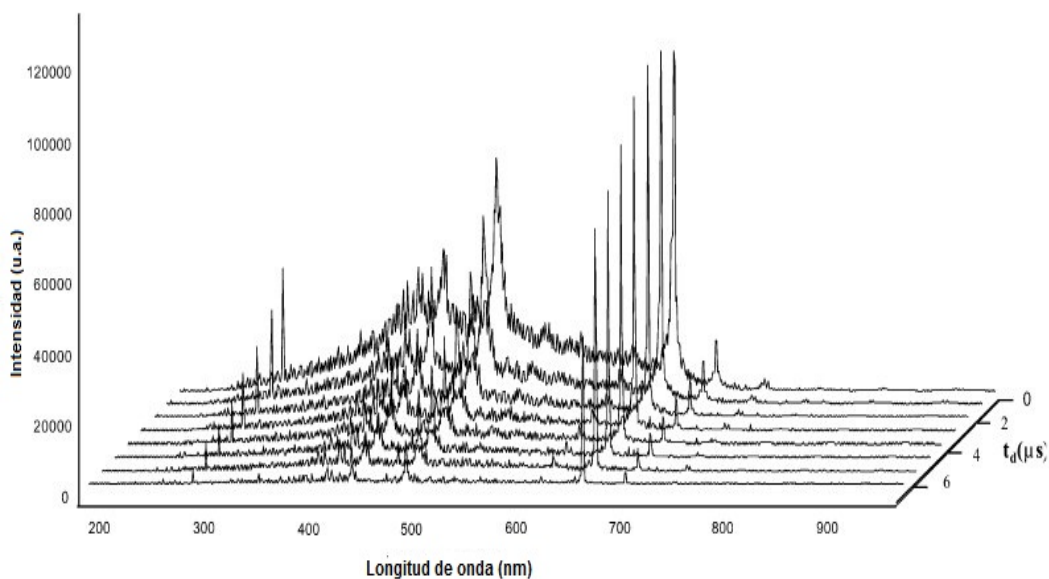


Figura 1.2:

Evolución temporal del espectro de emisión de un plasma inducido por láser. t_d es el retraso de la captura de la luz respecto a la formación del plasma. La intensidad está medida en unidades arbitrarias [2].

de fotografía rápida (CCD² o ICCD³).

En los primeros instantes, el plasma emite un continuo de radiación (principalmente radiación *Bremsstrahlung*), que no contiene información útil acerca de las especies presentes. Cuando el plasma se enfría mientras se expande a velocidades supersónicas, las líneas de emisión características de los elementos presentes, pueden ser observadas en un espectro que evoluciona rápidamente en el tiempo (Figura 1.2).

Para sincronizar el detector con la emisión del plasma se puede utilizar un generador de retrasos que lo activa una cierta cantidad de tiempo después de recibir una señal de disparo (*trigger*) del láser. Para la captura y almacenamiento de datos se utiliza una computadora [1, 2].

1.1.3. Evolución del plasma inducido por láser

En los primeros instantes de vida del plasma la ionización es alta. Cuando ocurre la recombinación ion-electrón, se forman átomos neutros y moléculas.

²Dispositivo de cargas acopladas

³Dispositivo intensificado de cargas acopladas

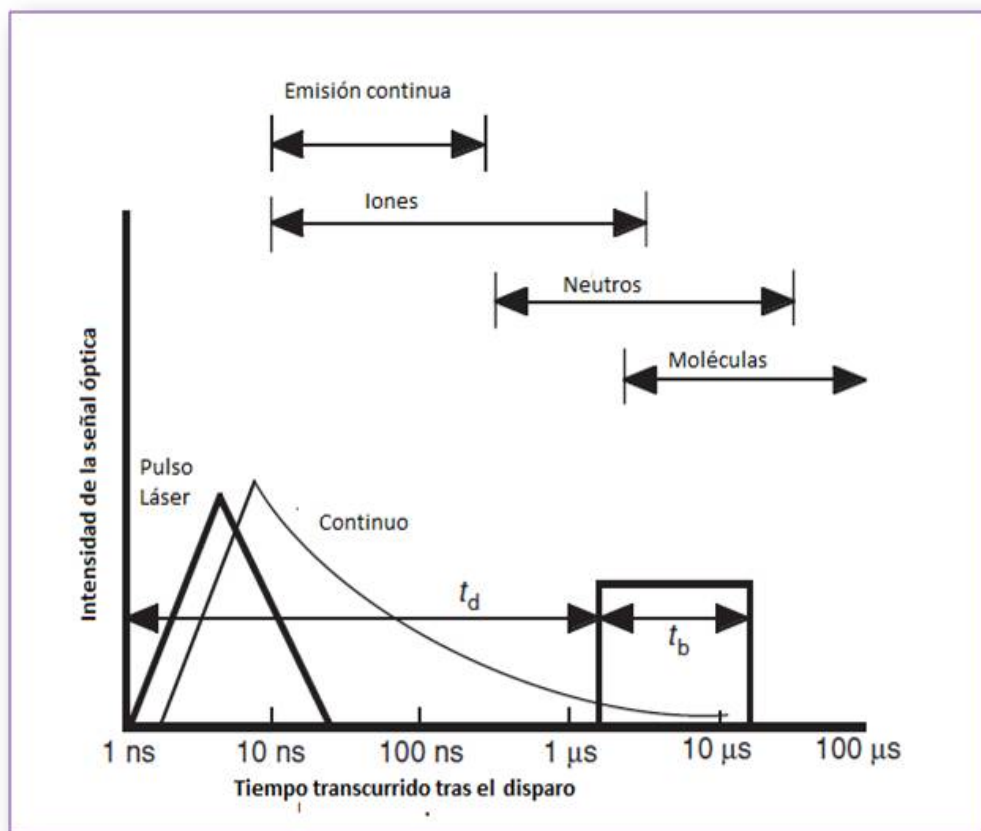


Figura 1.3:

Periodos que siguen a la formación del plasma, durante los cuales predominan las emisiones de diferentes especies. t_d representa el retraso entre el disparo del láser y el inicio de la captura de la luz por el detector. t_b es el tiempo que permanece abierto el detector [1].

Existe mientras tanto, un continuo de fondo que decae más rápido que las líneas espectrales. El continuo, es debido principalmente a los eventos de recombinación y a la emisión *Bremsstrahlung*. En este proceso los fotones son emitidos por electrones desacelerados en colisiones. La recombinación ocurre cuando un electrón libre es capturado en un nivel iónico o atómico de energía y cede su exceso de energía cinética en forma de un fotón. Un esquema de la evolución temporal de la emisión en LIBS se muestra en la Figura 1.3.

La resolución temporal de la emisión del plasma en LIBS permite discriminar la región donde las señales de interés predominan. El símbolo t_d (*gate delay*) es el retraso del inicio de la observación o captura de la luz respecto a la formación del plasma y t_w (*gate width*) es el periodo durante el cual es colectada la luz.

1.1.4. Pasos del procedimiento de LIBS

Un procedimiento analítico de LIBS consiste, a grandes rasgos, en los siguientes eventos:

- Un pulso de láser, típicamente del orden de nanosegundos, es concentrado sobre la muestra con una lente convergente.
- Se forma un plasma a partir de la evaporación de la muestra.
- Se observa la emisión de ciertas líneas correspondientes a transiciones electrónicas características de los elementos presentes.
- La emisión del plasma es captada con una fibra óptica para ser conducida hasta un espectrógrafo que dispersa la luz según su longitud de onda.
- El espectro de emisión obtenido es capturado con una cámara de fotografía rápida u otro detector.
- Con cada pulso del láser se obtiene una sola medición; para cancelar las variaciones en la intensidad se hace una acumulación de espectros provenientes de un número grande de pulsos.
- Las mediciones en LIBS son realizadas usando la detección resuelta en tiempo, seleccionando en cada medición los valores más convenientes t_d y t_w ; esto sirve para remover la luz blanca o ruido, que se detecta en los instantes tempranos del plasma.

Aunque estos pasos ilustran el método a grandes rasgos, cabe mencionar que LIBS no ha llegado a ser una metodología rutinaria. Tal como se verifica en la literatura, para

la aplicación de LIBS existe una gran variedad de configuraciones experimentales, ya que cada diferente arreglo responde a un problema analítico en particular. Esto pone de manifiesto la versatilidad de la técnica y explica por qué las diferentes configuraciones experimentales hacen difícil una comparación significativa de los resultados obtenidos en diferentes laboratorios [3]. Cabe mencionar que típicamente los límites de detección de la técnica son del orden de partes por millón (ppm) y en algunos casos de partes por billón (ppb).

1.2. Antecedentes de la técnica de LIBS en agua y hielo

La mayoría de los trabajos de análisis de trazas de elementos mediante LIBS son realizados en muestras sólidas. No obstante, dadas las ventajas de esta técnica, existe un creciente interés por su aplicación y optimización en el análisis de muestras líquidas, con un particular interés en la detección de elementos disueltos en agua.

En la actualidad, para la caracterización de líquidos, técnicas analíticas como ICP-MS⁴ o Espectroscopía de Absorción Atómica AAS son utilizadas con éxito por su alta sensibilidad; pero presentan el inconveniente de que su aplicación está confinada a un laboratorio [4]. Por este motivo, la muestra, tras ser tomada de su lugar de origen, debe llevarse hasta un equipo fijo para su análisis. Esto se traduce en una considerable demora en la obtención de datos cualitativos y cuantitativos acerca de la muestra.

La implementación de LIBS para el análisis de líquidos, puede solucionar los inconvenientes del traslado de muestras y el retraso en la consecución de resultados, ya que un sistema de este tipo es portátil y se puede usar directamente en muestras que no han recibido preparación alguna [1, 2].

El interés de los estudios de LIBS en soluciones acuosas ha crecido significativamente en la última década y en la actualidad está enfocado principalmente en mejorar los límites de detección y la sensibilidad de la técnica, mediante el ensayo de distintas configuraciones experimentales y combinaciones de parámetros físicos [5, 6, 7].

Uno de los primeros trabajos acerca de plasmas inducidos con láser en agua fue presentado por Barnes *et al.* en 1968 [8]. Para entonces se sabía que un pulso láser de alta potencia en el interior del agua puede producir rompimiento dieléctrico y cavitación aunque no se conocía la naturaleza de la radiación emitida [9]. Se reportaba emisión visible,

⁴Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo

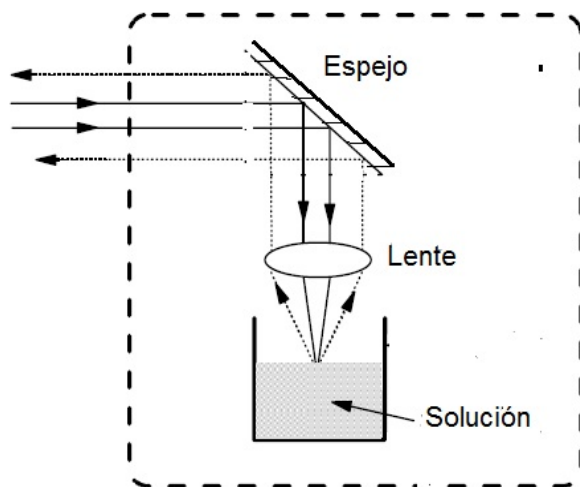


Figura 1.4:

Diagrama de un experimento de LIBS donde el pulso es generado en el interior o en la superficie del líquido[22].

burbujas y ondas de choque como resultado de la rápida expansión del plasma de rompimiento con presiones tan altas como $2.5 \times 10^5 \text{ atm}$ y una velocidad de expansión del plasma de $1.6 \times 10^6 \text{ cm/s}$. Más adelante, Creemers *et al.* en 1984, hicieron incidir el láser (Nd:YAG) por uno de los costados de una cavidad transparente, para que las burbujas formadas en la superficie por pulsos anteriores no interceptaran los pulsos subsecuentes. En el mismo trabajo también se hizo incidir el pulso en el interior de un flujo de solución, reportando que no hay una mejora en los límites de detección respecto a la primera configuración experimental [10].

Al formar el plasma en el interior de la muestra, usando un dispositivo como el de la Figura 1.4, los tiempos de vida son de aproximadamente $1 \mu\text{s}$ por lo que no es posible hacer una interpretación significativa de los espectros. El plasma en agua se enfría rápidamente por la emisión *Bremsstrahlung*, la onda de choque y la conducción térmica, lo cual incrementa la recombinación [10]. Para superar estos inconvenientes se propone el uso de dos pulsos; el primero de ellos para generar una burbuja de cavitación y el segundo, para generar un plasma de mayor volumen en condiciones similares a las de una interfase agua-aire [10, 11, 12, 13, 14]. Si este método se aplica a otros líquidos, estos deben ser transparentes para el láser, así como para las longitudes de onda de las transiciones de interés [15].

Al producir el plasma en aire o en atmósferas de gases nobles (como Ar) se puede obtener mayor intensidad en los espectros de emisión [3]. Por otro lado, corrientes muy delgadas de agua, aerosoles o gotas aisladas pueden ser usadas por tener la ventaja de

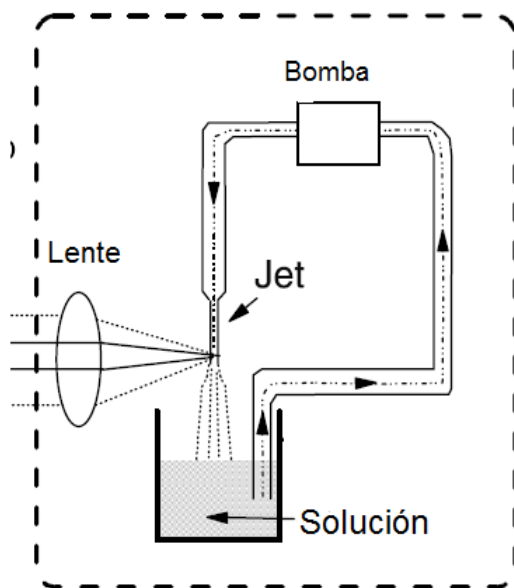


Figura 1.5:

Diagrama de un experimento de LIBS donde el pulso es generado sobre una corriente (jet) [22].

que el plasma se expande en una atmósfera gaseosa [16].

Para la aplicación de LIBS en gotas, se utilizan desde 1988, dispositivos que convierten y lanzan la muestra en gotas igualmente espaciadas y de tamaño uniforme. Los parámetros a controlar son el radio de la gota, la frecuencia de producción, etc., ya que las variaciones en estos factores afectan la repetibilidad de las mediciones [16, 18, 17, 19]. En el trabajo de Huang *et. al.* [20] se encuentra que los límites de detección tienden a mejorar al aumentar la energía del pulso y al usar longitudes de onda más cortas.

Una dificultad en la aplicación de LIBS en aerosoles y gotas aisladas es controlar que una partícula o cierto número de ellas, pasen a través del punto donde está enfocado el láser. Dependiendo del tamaño de la región donde se toma la medición y de la densidad, es posible que no haya partículas para ciertas mediciones o bien que una partícula esté en el borde de la región de muestreo, lo que dará como resultado una baja irradiancia. Otra dificultad, es que la calibración para aerosoles de morfología arbitraria es difícil y por tanto, se pueden obtener pocos resultados cuantitativos [2]. Ha sido mostrado además, que la presencia de la gota actúa como una lente enfocando la radiación incidente del láser. Este comportamiento puede dar como resultado el incremento del campo eléctrico local, lo cual provocará un comienzo prematuro del rompimiento y por tanto una alteración en las características del plasma [18].

El uso de flujos de líquido o jets es una práctica común que también puede ser combi-

nada con doble pulso [11, 21]. Cuando la muestra es generada en el borde de la corriente, el experimento tiene las ventajas de la interfase agua-aire, además se puede tener una alta tasa de muestreo y una superficie nueva para cada pulso. El parámetro que debe controlarse para lograr la repetibilidad es la rapidez del flujo. En el trabajo de Yhue *et al.* [22] se concluye que es preferible usar jet, si se quiere una mayor sensibilidad, mantener el pulso enfocado en la superficie del líquido y evitar las salpicaduras. La desventaja del uso de este método es que se necesita una cantidad grande de muestra para hacerla circular por un sistema como el de la Figura 1.5. La producción de plasmas en flujos laminares, aerosoles, gotas o corrientes son métodos que implican distintas complicaciones experimentales, que contradicen una de las más atractivas ventajas de LIBS, expresamente, la ventaja de realizar mediciones sin preparar previamente la muestra, lo que facilita los análisis *in-situ* y en tiempo real [15]. Otras configuraciones que involucran sólo un pulso láser pueden ser más adecuadas para estos fines.

La producción del plasma en la superficie del líquido es el método más simple y tiene la ventaja de que su aplicación es similar a la incidencia en la superficie de sólidos, teniendo aire alrededor. No obstante, factores como las salpicaduras [23], la formación de burbujas, ondas y vibraciones, así como el incremento en la energía umbral, son indeseables porque conducen a la opacidad de la óptica para la colección de luz y a la alteración en el enfoque del haz del láser en la superficie del líquido [15]. Por lo tanto, para evitar salpicaduras y vibraciones, se han propuesto diferentes arreglos experimentales; por ejemplo, se evita el uso de las configuraciones donde la irradiación sea perpendicular, ya que la expulsión de las gotas se da principalmente en la dirección normal a la superficie [3].

En el trabajo de Charfi *et al.* [15], el pulso es concentrado en la superficie del agua y se utiliza un espectrógrafo Echelle. Para evitar las salpicaduras, el haz es enviado formando un ángulo de 30° respecto a la normal a la superficie. Los límites de detección reportados para Na y Mg son de pocas ppm. Fichet *et al.* [24] proponen el uso de un ángulo de incidencia de 15° también con la finalidad de proteger los componentes ópticos.

En el trabajo de Chen *et al.* [25], el líquido es absorbido por una pequeña barra de madera y la ablación láser es realizada en la superficie de este sólido. Otra propuesta incluye la absorción del líquido por un blanco de carbono [26]. Análogamente, en el trabajo de Yaroshchyka *et al.* para analizar aceite se utilizó papel como sustrato absorbente [27]. Otro método utilizado por Schmidt *et al.* [28] consiste en el uso de una membrana de intercambio iónico. En su trabajo reportan la detección de concentraciones en el rango de 2 ppm hasta 4 ppb.

Con el uso de sustratos absorbentes se mejoran los límites de detección puesto que se evitan los problemas que presenta una muestra líquida. Sin embargo, el uso de estos materiales es adecuado sólo cuando se desea detectar trazas de elementos que no están presentes en la composición original del sustrato.

De manera alternativa, la propuesta de Cáceres *et al.* [23] consiste en la conversión del líquido a sólido mediante la congelación de la muestra. Al hacer esto se reduce el umbral de energía y se puede emplear una tasa más alta de muestreo, sin alterar la composición de la muestra. En este trabajo se reporta la detección de Na y Al en concentraciones del orden de ppm. No obstante, queda pendiente la investigación de los límites de detección que se pueden alcanzar para otros elementos así como el análisis del plasma producido.

1.3. Objetivos

El objetivo de este trabajo es optimizar la técnica de LIBS para su aplicación en la detección de trazas presentes en agua. Para ello, utilizando espectroscopía, se estudia la emisión del plasma formado en la superficie de la muestra en estado líquido y sólido. En el primer caso no se requiere preparar la muestra, mientras que en el segundo caso, la muestra se sumerge en nitrógeno líquido para lograr su congelación en pocos segundos.

Las transiciones provenientes de la emisión del plasma pueden ser observadas sólo en intervalos de tiempo específicos. Para garantizar que se está captando la mayor cantidad posible de luz, procedente de una transición de interés, se optimizan los parámetros temporales t_d (tiempo entre la formación del plasma y el inicio de la captura de la luz) y t_w (el tiempo de exposición). Estos valores son los que dan lugar a una mayor intensidad de la línea de emisión observada.

Para verificar si es posible obtener una mejora adicional en la intensidad de la señal, se estudia la intensidad de emisión como función de la distancia entre la fibra óptica y el plasma.

Utilizando muestras calibradas con distintos elementos disueltos en concentraciones entre 2 y 1000 ppm, se elaboran curvas de calibración y se determina el límite de detección de la técnica en ambos casos, bajo las mismas condiciones experimentales. Los elementos disueltos en agua que fueron estudiados en este trabajo son: Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Pb, Hg, P y As.

Se comparan los resultados obtenidos por espectroscopía de emisión, al producir un plasma sobre la superficie del agua con los alcanzados al congelar la muestra. Para explicar la mejoría en la relación Señal-Ruido S/R (Intensidad de la línea/Ruido de fondo) que se obtiene al congelar la muestra, se estudia la temperatura electrónica del plasma. Ésta es determinada para las transiciones neutras y iónicas de la relación de Saha-Boltzman [2]. Asimismo, para verificar si la diferencia entre ambos experimentos (agua, hielo) tiene origen en la cantidad de materia ablacionada, se estudia la densidad electrónica. Ésta es determinada a partir de la medición del ensanchamiento de la línea por efecto Stark .

1.4. Metodología

Se utilizaron muestras calibradas con distintas concentraciones de entre 2 y 1000 ppm de Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Pb, Hg, P y As, para estudiar la sensibilidad de detección de estos elementos en agua y hielo. Para poder comparar ambos experimentos, se utilizan las mismas condiciones; es decir, los mismos valores de energía del láser, distancia entre la muestra y la lente, distancia de recolección de luz, ganancia de la cámara, tamaño de rendija del espectrógrafo, así como los mismos parámetros temporales, t_d y t_w , para cada elemento.

1.4.1. Experimento en agua en estado líquido

Se colocaron 4 ml de agua con una concentración conocida en un recipiente de plástico. Se optimizó la distancia entre la lente y la superficie del líquido. Para cada elemento disuelto por separado se hizo una identificación de las líneas de emisión más intensas de su espectro. Para cada línea o transición seleccionada, se hace una optimización de t_d y t_w , para maximizar la relación señal-ruido S/R .

1.4.2. Experimento en agua en estado sólido

El recipiente con la misma cantidad de muestra fue sumergido en un depósito de nitrógeno líquido durante 30 s. Se optimizó la distancia entre la lente y la superficie del líquido. En ambos casos, los espectros estudiados se obtienen a partir de una acumulación de 40 pulsos.

Capítulo 2

Caracterización de plasmas inducidos por láser

2.1. Concepto de plasma

Un plasma es un gas altamente ionizado. Éste se compone de átomos que han sido despojados de al menos un electrón, así como de átomos neutros, moléculas y una nube de electrones libres.

Los gases altamente ionizados son buenos conductores de electricidad. Por tanto, cuando se someten a un campo eléctrico estático los portadores de carga del gas se redistribuyen rápidamente de tal manera que la mayor parte del gas se apantalla del campo y sólo en las fronteras del plasma el campo es intenso.

Un gas ionizado que tiene un número suficientemente grande de partículas cargadas como para apantallarse a sí mismo electrostáticamente, en una distancia pequeña comparada con otras longitudes de interés físico, es un plasma [29].

Por tanto, el volumen de un plasma debe ser lo suficientemente grande como para contener un gran número de partículas y lo suficientemente pequeño en comparación con las longitudes características en donde se presentan variaciones de parámetros macroscópicos como densidad y temperatura. En la región macroscópica, la fuerza de Coulomb es en promedio igual a cero, debido a que el número de iones y electrones en un plasma es el mismo.

La ionización puede ocurrir de varias maneras: cuando un material es calentado lo suficiente como para que el movimiento térmico de los átomos provoque el rompimiento de la estructura del material, por impacto electrónico, por incidencia de radiación elec-

tromagnética en el material, etc.

En las nubes ionizadas ocurren diversos fenómenos relacionados con la aparición de campos eléctricos y el movimiento de cargas eléctricas dentro de las mismas. Se producirá, por tanto, la emisión de radiación electromagnética, ya sea con un espectro continuo (radiación *Bremsstrahlung*) o con un espectro discreto (desexcitación, molecular, atómica o iónica).

Si el plasma no tiene una fuente continua de excitación, eventualmente la nube ionizada se expande y enfría alcanzando así el equilibrio termodinámico. Los iones capturan electrones libres y, una vez convertidos en átomos o moléculas neutras, tratan de alcanzar un estado de mínima energía electrónica.

La clasificación de los plasmas comunes es hecha de acuerdo al método en que se suministra energía al gas. Un plasma se puede lograr con diferencias de potencial suficientemente grandes, fotones muy energéticos o cavidades resonantes de radiofrecuencia.

2.2. Parámetros que caracterizan un plasma

Para que un conjunto de partículas cargadas y neutras interactuantes exhiba el comportamiento de plasma, éste debe satisfacer ciertos criterios.

Una de las propiedades más importantes de un plasma es su tendencia a permanecer eléctricamente neutro, es decir, su tendencia a equilibrar la carga espacial positiva y negativa en cada elemento de volumen macroscópico. En un plasma, un ligero desequilibrio en las densidades de carga espacial da origen a fuerzas electrostáticas intensas que actúan en el sentido en que se restaure la neutralidad. Por otra parte, si un plasma se somete deliberadamente a un campo eléctrico externo, las densidades de carga espacial se ajustarán de modo que la mayor parte del plasma esté apantallado del campo[29].

Si se consideran pequeñas perturbaciones, provenientes de agentes externos, que generen potenciales instantáneos en un punto, entonces la interacción de Coulomb no es cero para partículas positivas y negativas.

El potencial electrostático de una partícula cargada con que se perturba a un plasma,

es atenuado exponencialmente con la distancia con una constante de decaimiento dada por λ_D , la longitud de Debye (o distancia de apantallamiento de Debye), definida como:

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

donde ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío, e la carga del electrón, n_e la densidad de electrones, k la constante de Boltzmann y T_e la temperatura electrónica del plasma.

Desde la perspectiva de una carga, situada en un punto del plasma, las interacciones con otras partículas se dan dentro de una esfera de uno o dos λ_D de radio. Fuera de esta esfera las interacciones son despreciables en comparación con el valor dentro de la cubierta. Por tanto, el plasma es cuasineutro, excepto para pequeñas fluctuaciones de voltaje que son atenuadas alrededor de distancias del orden de la longitud de Debye [30].

El efecto de escudo o barrera de la esfera de Debye es una característica de todos los plasmas y no ocurre en todos los medios que contienen partículas cargadas. Un gas ionizado se denomina plasma si la longitud de Debye es pequeña comparada con la dimensión total del plasma, es decir [29]:

$$\lambda_D \ll d \quad (2.2)$$

donde d es una longitud característica del plasma, tal como su diámetro o longitud.

La longitud de Debye también puede considerarse como la distancia sobre la cual las fluctuaciones de los potenciales eléctricos pueden aparecer en el plasma; tales variaciones corresponden a una conversión de la energía cinética térmica de las partículas en energía potencial electrostática.

La esfera de Debye se define como una esfera dentro del plasma cuyo radio es igual a λ_D . El número de electrones N_D dentro de dicha esfera está dado por:

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 n_e \quad (2.3)$$

Dado que el efecto de apantallamiento es resultado del comportamiento colectivo dentro de la esfera de Debye, es también necesario que el número de electrones dentro de la misma sea muy grande (ec. 2.4):

$$n_e \lambda_D^3 \gg 1 \quad (2.4)$$

Esto significa que la distancia promedio entre electrones debe ser muy pequeña en comparación con la longitud de Debye.

La neutralidad macroscópica del plasma, expresada en la ecuación (2.5) también puede ser considerada como un criterio de la existencia de un plasma y puede expresarse como sigue:

$$n_e = \sum_i n_i Z_i \quad (2.5)$$

donde n_i es la densidad de iones y Z_i es el número atómico de cada ion. Otra propiedad importante del plasma es la estabilidad de la carga neutra macroscópica.

Aunque los electrones y los iones se encuentran en conjunto en equilibrio, esto es el resultado promedio de muchas interacciones entre éstos. Si el plasma o una región de éste es perturbada por algún factor externo y se genera una pequeña separación de carga dentro de él, surgirán fuerzas de restauración para regresar a la neutralidad. Debido a la gran diferencia de masas entre iones y electrones, serán éstos los que respondan primero a dichas fuerzas.

Si la fuerza externa se remueve instantáneamente, el campo eléctrico interno ocasiona una separación de carga colectiva que acelera a los electrones en un intento por restaurar la neutralidad. Sin embargo, a causa de la inercia, los electrones se mueven más allá de la posición de equilibrio y se produce un campo eléctrico en dirección opuesta. Esta secuencia de movimientos se repite periódicamente con una transformación continua de energía cinética en energía potencial y viceversa, resultando en oscilaciones colectivas rápidas de los electrones alrededor de los iones masivos. A pesar de este proceso, el plasma conserva su carga neutra macroscópica. La frecuencia angular de las oscilaciones colectivas de electrones, también llamada frecuencia de plasma está dada por [29]:

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

donde m_e es la masa del electrón, la frecuencia ω_p es conocida como la "frecuencia del plasma" y $\tau = 1/\omega_p$, es el tiempo que se requiere para que un electrón se desplace una distancia igual a λ_D para mantener la neutralidad del plasma cuando se produce alguna

perturbación.

Por otro lado, como se explicará más adelante, uno de los conceptos más importantes en física de plasmas es el de equilibrio termodinámico local (ETL). En el caso de un plasma, el ETL se asume cuando los procesos colisionales son dominantes en comparación con los radiativos. En ese sentido, se considera que los procesos de excitación y desexcitación, de los iones y átomos neutros, son debidos a colisiones. Si la densidad de electrones n_e es alta, la frecuencia de colisiones es elevada y predominan este tipo de procesos.

La condición de que los estados atómicos e iónicos sean poblados y des poblados predominantemente por colisiones electrónicas, antes que por radiación, requiere una densidad suficiente para asegurar una alta tasa de colisiones. La densidad más baja (en cm^{-3}) para asegurar esta condición está dada por [1]:

$$n_e = 1.6 \times 10^{12} \sqrt{T} (E_m - E_n)^3, \quad (2.7)$$

donde T es la temperatura del plasma en eV y $(E_m - E_n)$ es la diferencia de energías entre el estado superior e inferior (en eV) .

2.3. Características de los plasmas inducidos con láser

Un pulso láser puede generar un plasma al interactuar con la materia si tiene la energía suficiente. Este proceso es denominado rompimiento del material.

Para producir plasmas se utilizan láseres pulsados de alta potencia que operan de la región infrarroja a la ultravioleta. Los plasmas de LIBS a presión atmosférica, son generados por irradiancias mayores a $10^8 W/cm^2$. Los pulsos que se utilizan para generarlos, típicamente tienen una duración del orden de nanosegundos.

El proceso de *ablación* en un material implica la remoción o extracción de partículas del mismo. La ablación láser consiste en la interacción de la luz con la materia y se refiere al calentamiento de la superficie del material debido a los fotones energéticos que inciden en él y causan la eyección del mismo mediante la formación de un plasma de ablación; incluye los procesos de evaporación, inicio del plasma, expulsión de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos en una pluma de plasma; expulsión hidrodinámica, ondas de choque, etc.

Un ciclo de vida esquemático para un plasma inducido por láser en una superficie es

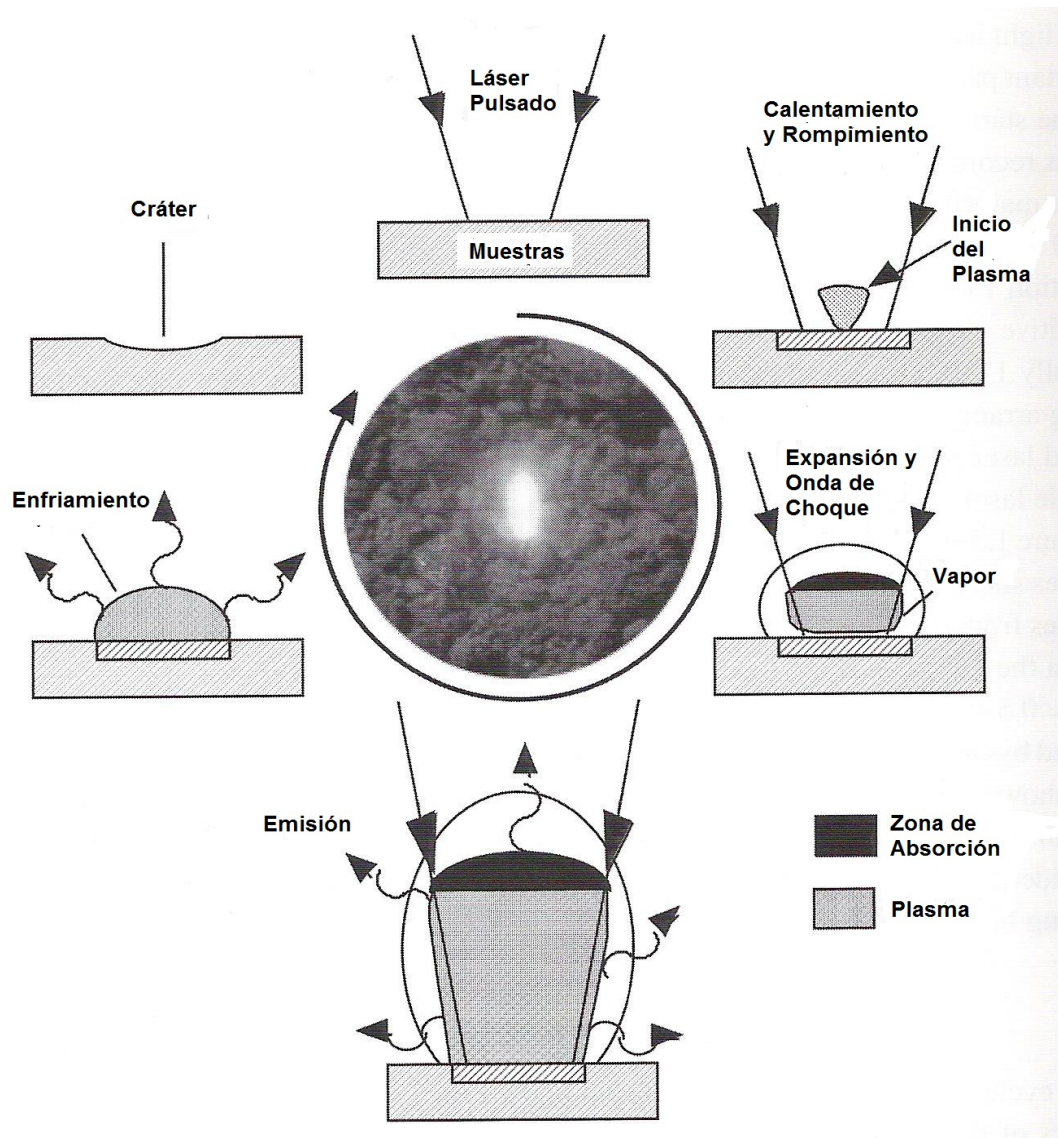


Figura 2.1:
Esquema del ciclo de vida de un plasma inducido por láser.

mostrado en la Figura 2.1 [1].

2.3.1. Rompimiento

La obtención del rompimiento dieléctrico (*breakdown*) debido a la excitación óptica puede atribuirse a dos mecanismos [2]:

- Ionización del medio por absorción multifotónica.

Consiste en la ionización de un átomo o molécula, al absorber varios fotones. El proceso que ocurre es el siguiente:



- Ionización por cascada o avalancha en la región focal.

Es un proceso que se inicia por medio de un electrón libre inicial que existe desde el comienzo del pulso láser o que puede producirse por absorción multifotónica o por alguna impureza con bajo potencial de ionización. El proceso de ionización es el siguiente:



Los electrones adquieren energía al ser acelerados por el campo eléctrico del láser y chocan con átomos neutros; si tienen la energía suficiente ionizan el medio y el proceso comienza nuevamente. A tiempos largos existe un proceso adicional que contribuye a reforzar los procesos de ionización subsecuentes, ya que la misma ionización inicial del gas produce una separación de carga espacial (iones positivos y electrones), que crea campos eléctricos extraordinariamente grandes. Por consiguiente, la concentración de electrones crece con el tiempo y una avalancha ocurre.

El umbral de rompimiento es usualmente especificado como la mínima irradiancia necesaria para generar un plasma visible.

2.3.2. Procesos Involucrados en la Ablación Láser

Una descripción general de la ablación producida por un pulso láser requiere considerar diferentes mecanismos de interacción (térmicos, mecánicos, fotofísicos, fotoquímicos y de defectos en el material) simultáneamente y el acoplamiento entre ellos.

Algunos de los procesos para generar la ablación de un material son descritos a continuación:

- Ablación Térmica: Comienza con la excitación del material por uno o varios fotones. Si la energía de excitación es instantáneamente convertida en calor, el incremento en la temperatura cambia las propiedades ópticas del material y consecuentemente cambia la absorción de energía. El aumento en la temperatura del material puede resultar en ablación con o sin licuefacción del material. Por otro lado, el aumento de la temperatura induce esfuerzos en los componentes moleculares o atómicos del material, lo que también podría derivar en ablación que incluso podría ser explosiva si los esfuerzos son muy grandes.
- Ablación Fotoquímica: La excitación debida al pulso puede resultar directamente en rompimiento de enlaces. Como consecuencia, átomos, moléculas, cúmulos y fragmentos se desprenden de la superficie. También se podrían producir defectos inducidos por la luz que generen esfuerzos en el material, y produzcan ablación pero sin cambiar la temperatura de la superficie.
- Ablación Fotofísica: Se toman en cuenta procesos térmicos y no térmicos. Los defectos, esfuerzos y cambios volumétricos en el material tendrán una influencia dominante en el proceso.

2.3.3. Dependencia de la Ablación con la duración del pulso Láser

Típicamente un láser es capaz de generar pulsos con duraciones de nano, pico y femtosegundos. Cada uno de estos pulsos interacciona con el material y el plasma de manera particular.

- Pulsos de nanosegundos ($10^{-9}s$): en este régimen, la remoción de material se lleva a cabo fuera del equilibrio, y se puede deber a procesos microscópicos térmicos y no-térmicos. Se ha establecido que la energía de excitación es proporcional al material removido, siempre y cuando la capa ablacionada por un pulso sea del orden de la profundidad de penetración óptica. Aún cuando estos pulsos son cortos, los procesos térmicos en el material son dominantes y la luz incidente interacciona con el plasma causando absorción parcial del pulso.

- Pulsos de pico y femtosegundos ($10^{-12}s$ y $10^{-15}s$): Los efectos de apantallamiento y disipación térmica son reducidos significativamente con pulsos de picosegundos, mientras que con pulsos de femtosegundos, ya son despreciables. En estos casos, la remoción de material está muy focalizada y requiere menos energía. Los procesos involucrados en ablación (térmicos, fotoquímicos y fotofísicos) son de mínima relevancia, entrando en juego otros procesos que se consideran despreciables en pulsos de nanosegundos. Estos efectos pueden ser: absorción óptica no lineal, efectos fuera de equilibrio de excitaciones vibracionales, decaimiento en avalancha, ionización multifotónica y fenómenos de calentamiento supercrítico.

2.3.4. Profundidad de absorción

La profundidad de absorción de la radiación láser Z , depende de la profundidad de penetración δ y de la longitud de difusión térmica L , correspondientes al material del blanco y está dada por la siguiente expresión [30]:

$$Z = \delta + L = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\sigma}} + \sqrt{\frac{\kappa}{\rho c_s}}\tau \quad (2.10)$$

donde ω es la frecuencia de radiación láser, μ_0 la permeabilidad magnética en vacío, σ la conductividad eléctrica, κ la conductividad térmica, ρ la densidad, c_s el calor específico y τ el ancho del pulso láser. La profundidad de absorción de energía es más eficiente para materiales con valores de κ grandes. También se puede estimar la masa del blanco efectiva que interacciona e con la radiación láser, ya que el volumen irradiado corresponde a ZS_0 con S_0 el area del haz o láser enfocado, de esta manera la masa del blanco efectiva que es irradiada con la luz del láser está dada por ecuación (2.11) [30]:

$$m = ZS_0\rho \quad (2.11)$$

2.4. Análisis de espectros atómicos

Las líneas obtenidas con las técnicas espectroscópicas comunes, son curvas que muestran la distribución de la intensidad como función de la longitud de onda y la frecuencia. Los instrumentos espectroscópicos dispersivos o interferométricos, deflecan o seleccionan la radiación de acuerdo a una relación entre la longitud de onda λ y la diferencia de caminos ópticos, por esta razón las líneas espectrales se clasifican en términos de λ .

El conocimiento acerca de los niveles atómicos y moleculares de energía es obtenido principalmente a través del análisis de espectros de emisión, dado que la diferencia de energía ΔE entre dos estados estacionarios es directamente proporcional a la frecuencia ν de la radiación emitida, según la ecuación $\Delta E = h\nu$, donde h es la constante de Planck. A su vez la frecuencia se relaciona con la longitud de onda λ como $\nu = c/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío. De esta manera, mediante la determinación experimental de la longitud de onda de las líneas espectrales, es posible derivar las posiciones relativas de los niveles de energía en un sistema.

El nivel más bajo de energía es llamado estado base del átomo, mientras que el resto de los estados del sistema son niveles excitados. Cuando la estructura de los niveles de energía del sistema es relativa al estado base y no relativa al límite de ionización, se determina el estado base como el cero del sistema. En este caso la energía de excitación es la energía necesaria para llevar al átomo del estado base al estado excitado.

Las líneas más intensas en un espectro son emitidas o absorbidas en transiciones electrónicas que involucran el estado base (resonantes) y otros niveles bajos. Por otro lado, cuando los niveles de energía involucrados se aproximan al límite de ionización las líneas son más débiles.

2.5. El ancho y la forma de las líneas espectrales

Experimentalmente las transiciones entre niveles de energía no emiten en una frecuencia o longitud de onda única, sino que se observa cierto ensanchamiento de la línea espectral. Cuatro diferentes procesos pueden contribuir a que la línea tenga un ancho finito: el ensanchamiento natural, el ensanchamiento Doppler, las interacciones con partículas vecinas o ensanchamiento por presión y el ensanchamiento instrumental.

Cada línea ocupa un intervalo de longitudes de onda de cierto ancho. La distribución espectral de la energía dentro de los límites de este intervalo está expresada por la función $\varphi(\lambda)$, la cual describe el contorno de la línea espectral y está dada por:

$$\varphi(\lambda) = \frac{d\phi}{d\lambda} \quad (2.12)$$

En muchos casos la función $\varphi(\lambda)$ tiende asintóticamente a cero a partir de su máximo

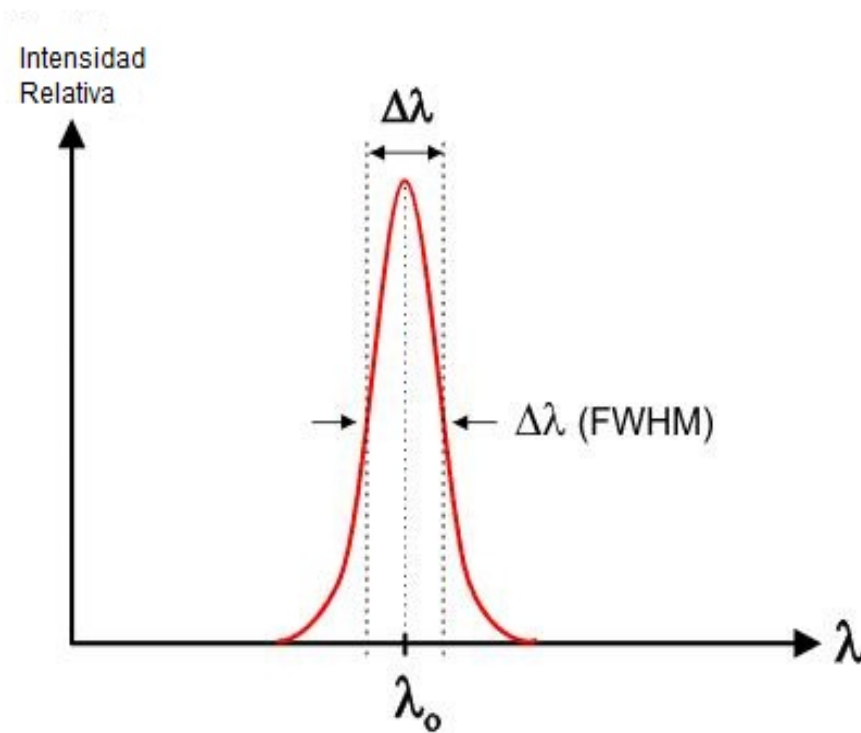


Figura 2.2:
Curva de intensidad en función de la longitud de onda λ , donde se ilustra el FWHM: ancho total a la mitad de la altura máxima.

en ambas direcciones, lo que imposibilita señalar qué región del espectro ocupa cada línea espectral.

Se toma como medida del ancho de la línea un intervalo de longitudes de onda tal que el valor máximo de la función $\varphi(\lambda)$ disminuya a la mitad. Este intervalo es definido como:

$$\Delta\lambda = |\lambda_1 - \lambda_2| \quad (2.13)$$

donde

$$\phi(\lambda_1) = \phi(\lambda_2) = \frac{\phi(\lambda_0)}{2} \quad (2.14)$$

siendo λ_0 la longitud de onda en la que se encuentra el máximo de intensidad de la línea espectral. Dicho intervalo se denomina *ancho total a la mitad de la altura máxima* (por sus siglas en inglés: *FWHM*, *full-width at half-maximum*) o simplemente *ancho de la línea* (Figura 2.2) [31].

2.5.1. Ensanchamiento natural

El ensanchamiento natural aparece tanto en las teorías clásicas de radiación como en las cuánticas. En ambos casos es una consecuencia del tiempo de vida finito del estado excitado debido a la emisión espontánea. El teorema del ancho de banda de la radiación clásica $\Delta\omega\Delta t \sim 1$ implica la misma extensión de frecuencias tal como el principio de incertidumbre de Heisenberg en la forma de $\Delta E\Delta t \sim \hbar$ con $\Delta E = \hbar\Delta\omega$.

Existe, no obstante, una diferencia conceptual entre los dos planteamientos. La teoría clásica de la radiación atribuye la extensión de la frecuencia al decaimiento de la onda emitida mientras que la mecánica cuántica lo atribuye al ancho finito de los niveles discretos de energía involucrados en la transición.

La forma de la línea espectral puede ser derivada por medio de una transformada de Fourier para pasar del dominio del tiempo al dominio de frecuencias. En ambos casos la señal observada decrece exponencialmente con el tiempo.

En ausencia de radiación externa la población del nivel m decrece de acuerdo con:

$$-\frac{dN_m}{dt} = A_{mn}N_m \quad (2.15)$$

donde $A_{mn} = \gamma$ es la probabilidad de transición del nivel m al n . Por tanto, la población decae exponencialmente:

$$N_m(t) = N(O)e^{-\gamma t} \quad (2.16)$$

Por el teorema de la transformada de Fourier, multiplicar el dominio del tiempo por una exponencial es equivalente a convolucionar en el dominio de frecuencias con la función Lorentziana 2.4.

El perfil de una línea espectral con pico de intensidad I_0 en el dominio de la frecuencia es entonces:

$$I(\nu) = I_0 \frac{(A_{mn}/4\pi)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (A_{mn}/4\pi)^2} \quad (2.17)$$

donde $\frac{A_{mn}}{4\pi} = |\nu_{1/2} - \nu_0|$, siendo $\nu_{1/2}$ la frecuencia para la cual $I(\nu_{1/2}) = I_0/2$. Por tanto el $FWHM$ es $\frac{A_{mn}}{2\pi}$.

2.5.2. Ensanchamiento Doppler

Es el resultado del efecto Doppler, el cual es el corrimiento aparente de la longitud de onda de la señal procedente de una fuente que se mueve alejándose o acercándose al observador. Si la fuente se acerca al observador la longitud de onda disminuye y viceversa. En el laboratorio el cambio en la longitud de onda proviene del movimiento térmico de los átomos y moléculas emisoras. El observador ve una gama de corrimientos correspondiente a una gama de velocidades en la línea de observación, lo cual deriva en el ensanchamiento de la línea.

La forma de la línea ensanchada por efecto Doppler sigue la distribución de velocidad de los átomos y puede ser derivada fácilmente para un gas en equilibrio termodinámico. Para un emisor que se aproxima al observador con una velocidad v_x el corrimiento Doppler está dado por

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{v_x}{c} \quad (2.18)$$

En equilibrio, a temperatura T, la fracción de átomos con velocidad entre v_x y $v_x + dv_x$ sigue la distribución de Maxwell:

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \exp(-v_x^2/\alpha^2) dv_x \quad (2.19)$$

donde α es la velocidad más probable y está dada por $\alpha = (2kT/m_A)^{1/2}$ con m_A la masa atómica.

Sustituyendo $v_x = \frac{c\Delta\nu}{\nu_0}$ en (2.19) se obtiene una expresión para la fracción de átomos que emiten en el intervalo de frecuencias ν y $\nu + d\nu$:

$$\frac{dN(\nu)}{N} = \frac{c}{\sqrt{\pi}\alpha\nu_0} \exp\left[-\left(\frac{c\Delta\nu}{\nu_0\alpha}\right)^2\right] d\nu \quad (2.20)$$

Donde $\Delta\nu = \nu - \nu_0$. La intensidad en ν es proporcional a $dN(\nu)$, por tanto el perfil de línea está dado por la función Gaussiana (Figura 2.3):

$$g(\nu) = \frac{c}{\sqrt{\pi}\alpha\nu_0} \exp\left[-\left(\frac{c(\nu - \nu_0)}{\nu_0\alpha}\right)^2\right] \quad (2.21)$$

donde g está normalizada por unidad de área. En términos del FWHM, los valores a la mitad del máximo, $\nu_{1/2}$ están definidos por

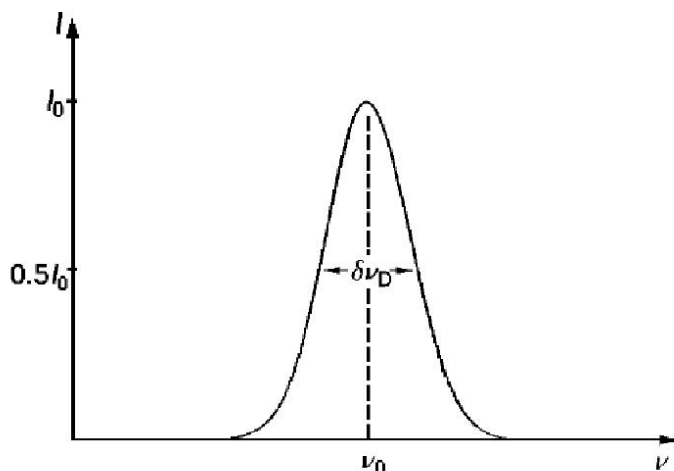


Figura 2.3:
Perfil de línea Gaussiano.

$$\exp \left[-\left(\frac{c(\nu_{1/2} - \nu_0)}{\nu_0 \alpha} \right)^2 \right] = \frac{1}{2} \quad (2.22)$$

es decir

$$\left(\frac{c^2(\nu_{1/2} - \nu_0)^2}{\nu_0^2 \alpha^2} \right) = \ln 2 \quad (2.23)$$

de donde, el *FWHM* es

$$\delta \nu_D = 2|\nu_{1/2} - \nu_0| = \frac{2\nu_0 \alpha}{c} \sqrt{\ln 2} \quad (2.24)$$

Por tanto la ecuación (2.21) puede reescribirse como:

$$g(\nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \delta \nu_D} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (\nu - \nu_0)^2}{\delta \nu_D^2} \right] \quad (2.25)$$

La línea con ensanchamiento Doppler abarca una región más angosta del espectro en comparación con la línea de perfil Lorentziano como puede notarse en las Figuras 2.3 y 2.4 [31].

2.5.3. Ensanchamiento instrumental

Debido a que la luz debe pasar por un aparato con diversos componentes ópticos donde sufre alteraciones, debidas a difracción, dispersión, etc., las líneas espectrales siempre tienen una anchura finita, inclusive cuando estas corresponden a la emisión monocromática. El ensanchamiento instrumental está ligado a las siguientes circunstancias:

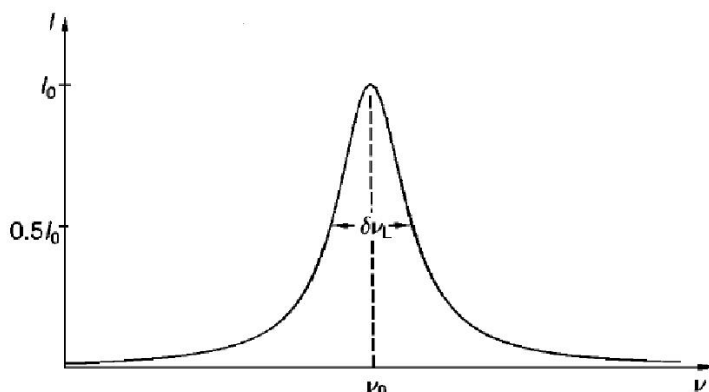


Figura 2.4:
Perfil de línea Lorentziano.

- La línea espectral es la imagen de la rendija de entrada, que en un aparato real siempre tiene una anchura finita.
- Los fenómenos de difracción dentro del aparato real amplían la imagen geométrica.
- Las aberraciones y los defectos del sistema óptico provocan un ensanchamiento mayor de la imagen.
- El sistema registrador ensancha, a su vez, aún más la imagen producida por el aparato.

El ensanchamiento instrumental se determina con lámparas espectroscópicas a baja presión, midiendo el ancho de la línea y despreciando el ensanchamiento natural.

2.5.4. Ensanchamiento por presión

Las líneas de emisión también sufren un ensanchamiento y frecuentemente un corrimiento debido a un aumento de presión y a la presencia de iones y electrones. En ocasiones también suelen aparecer líneas de transiciones prohibidas. Estas perturbaciones provienen de interacciones entre los átomos, iones y moléculas emisores y absorbentes, y las otras partículas presentes en el plasma [31].

En el modelo más simple -que no explica el corrimiento-, los trenes de onda de los átomos radiantes son cortados abruptamente por colisiones después de un tiempo promedio t_0 . El número de átomos no perturbados, es decir que son dispersados, después de un tiempo t está dado por [54]:

$$N(t) = N(0)e^{-t/t_0} \quad (2.26)$$

Donde $N(0)$ es la población en el tiempo $t = 0$. La ecuación (2.26) es igual a aquella que describe el decaimiento espontáneo y consecuentemente el perfil de línea también es Lorentziano con un FWHM dado por:

$$\delta\nu_L = \frac{1}{2\pi t_0} \quad (2.27)$$

2.5.4.1. Tipos de perturbaciones

Una interacción que es función de la distancia R y que tiende a cero para valores grandes de ésta, puede ser expresada en series de potencias de $1/R$ [31]:

$$V(R) = \sum_R C_k R^{-k} \quad (2.28)$$

El tipo de interacción determina el primer término que no desaparece en esta serie,

$$V(R) = \frac{C_n}{R^n} + \text{términos de menor rango} \quad (2.29)$$

y el valor de R para el cual $V(R)$ representa conjuntos significativos de la interacción.

Pueden distinguirse tres tipos de perturbaciones en el interior del plasma:

- **Partículas cargadas:** La interacción entre el átomo y el campo, producida por una partícula cargada, es descrita por el efecto Stark. Por esta razón, al ensanchamiento por partículas cargadas se le conoce como ensanchamiento Stark.

Un átomo emitiendo a cierta distancia de un ion o electrón es perturbado por un campo eléctrico E proporcional a $1/R^2$. No obstante, una perturbación proporcional a E existe sólo en el caso del átomo de hidrógeno; ya que para todos los otros átomos la primera interacción que no desaparece es el efecto Stark cuadrático. En éste último se puede pensar al campo eléctrico E distorsionando la distribución de electrones en el átomo e induciendo un dipolo αE , donde α es la polarizabilidad. La interacción entre este dipolo inducido y el campo es entonces αE^2 . La polarizabilidad α depende de la distribución angular de la carga del electrón y por tanto de M_J [31].

- **Resonancia:** Ocurre sólo entre átomos idénticos, de los cuales uno está confinado al estado base. Toman la forma de una interacción dipolo-dipolo, para la cual $n=3$ en (2.29). Este ensanchamiento se puede estimar mediante la ecuación (2.30) [37]:

$$\Delta\lambda_R \simeq 0.368 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{g_0}{g_n}} f_{0n} N_0 \lambda^3 [nm] \quad (2.30)$$

donde f_{0n} es la intensidad del oscilador para la transición considerada; g_n y g_0 son los pesos estadísticos del nivel superior y del estado base respectivamente; N_0 es la densidad

de átomos en el plasma y λ la longitud de onda de la transición.

- **Partículas neutras:** La interacción entre dos átomos neutros o más se relaciona con potenciales interatómicos, tal como en el caso de la repulsión electrostática entre dos núcleos o dos electrones, o la atracción electrón-núcleo. La fuerza de van der Waals actúa entre dos átomos o moléculas, pero ésta tiene un rango más pequeño que cualquiera de las otras y debe ser despreciada cuando ellas están presentes. Este ensanchamiento se puede estimar mediante la ecuación (2.31)[37]:

$$\Delta\lambda_V \simeq 5.9569 \times 10^{-30} N_0 \lambda T^{3/10} [nm] \quad (2.31)$$

donde N_0 es la densidad de átomos en el plasma y T es la temperatura.

Puede haber una combinación de diferentes procesos involucrados en el ensanchamiento de la línea espectral. Ésta se expresa matemáticamente a través de la convolución de los diferentes perfiles de los diversos ensanchamientos; entonces, en general, el perfil de una línea espectral es un perfil Voigt, el cual proviene de hacer la convolución de un perfil Lorentziano con uno Gaussiano.

2.6. Equilibrio Termodinámico Local en plasmas

Existe el equilibrio termodinámico si se verifica que todas las temperaturas del sistema son idénticas. Si el equilibrio termodinámico existe, entonces las propiedades del plasma tales como las poblaciones relativas de los niveles de energía y la distribución de la velocidad de las partículas, pueden ser descritas por el concepto de temperatura. Como el equilibrio termodinámico raramente está completamente definido para un sistema, se utiliza una aproximación útil: el Equilibrio Termodinámico Local (ETL). Para esto, lo que se requiere es que el equilibrio ocurra en una pequeña región del espacio, de tal manera que el ETL puede ser diferente de región en región. Después de un número suficiente de colisiones que termalizan el plasma, la energía se distribuye en éste entre el volumen y las especies.

Existe ETL en el plasma si para una misma temperatura se cumplen simultáneamente: la función de Planck para la radiación de cuerpo negro, la distribución de Boltzmann para la población de estados excitados y la distribución de velocidades de Maxwell. La condición de ETL en el plasma constituye una fuente de temperatura constante para el gas en una región específica.

Los mecanismos que se verifican en un plasma se pueden agrupar en dos categorías: excitación e ionización causadas por colisiones y por procesos radiativos, los cuales pueden ser de tres tipos: emisión espontánea, emisión estimulada o absorción.

En ETL se considera que los procesos colisionales son más importantes que los radiativos, es decir, un estado excitado podría tener una mayor probabilidad de ser desexcitado por medio de una colisión, que a través de un proceso radiativo. Si la concentración electrónica es alta, la frecuencia de las colisiones es elevada y predominan los procesos colisionales, mientras que si las concentraciones son bajas los procesos radiativos controlan la dinámica del plasma; por tanto, cuánto más elevada es la frecuencia de colisiones en un plasma más rápidamente se alcanza el equilibrio termodinámico local.

Los plasmas típicos de LIBS pueden ser descritos por un ETL, ya que la falta de equilibrio debida a procesos radiativos puede despreciarse.

La temperatura y la densidad electrónica del plasma, T_e y n_e respectivamente, pueden calcularse a partir del espectro de emisión del plasma, suponiendo que éste se encuentra en ETL, que es ópticamente delgado y que el ensanchamiento de las líneas de emisión está dominado por efecto Stark. Para cada punto además, debe seguir siendo posible encontrar un parámetro de temperatura que satisfaga las distribuciones de Boltzmann, Saha y Maxwell.

En referencia a los constituyentes del plasma, se hace una distinción entre elementos químicos y especies con diferente grado de ionización del mismo elemento presente en el plasma. Por convención, la notación espectroscópica indica las especies neutras y una vez ionizadas, colocando enseguida del símbolo del elemento un I o II , respectivamente.

En un plasma de LIBS observado en los intervalos de tiempo típicos (primeros microsegundos), sólo especies neutras y una vez ionizadas, están presentes en una proporción significativa. Por tanto, sólo estas especies suelen ser consideradas. En cualquier caso, todas las relaciones pueden, si es necesario, ser generalizadas para incluir estados de ionización más elevados [1].

2.6.1. Distribuciones estadísticas

En equilibrio termodinámico completo, los distintos estados de un átomo o ión son poblados de tal manera que corresponden a una distribución macroscópica, la cual describe a la densidad N_n del estado cuántico n , que se puede obtener a través de un número máximo de distribuciones microscópicas que también especifican cuáles electrones están

en el estado atómico n .

El número de distribuciones microscópicas que proporcionan la misma distribución macroscópica está dado por:

$$W = \frac{N!}{\prod_n N_n!} \quad (2.32)$$

Donde N es el número de átomos o iones de la misma especie química y estado de ionización, lo cual implica que $N = \sum_n N_n$. El producto de $N_n!$ proviene del hecho de que los electrones en el estado n son indistinguibles.

Al considerar un equilibrio térmico, el sistema resulta ser un *ensemble* canónico, es decir, es un sistema que sólo intercambia energía con los alrededores manteniendo constante su volumen, dado que N permanece fijo, y cuya probabilidad de encontrarlo en el estado N_n está dada por:

$$\frac{N_n}{N} = \frac{\exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{\sum_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]} \equiv \frac{\exp[-\beta E_n]}{Q(T)} \quad (2.33)$$

donde $\beta \equiv \frac{1}{kT}$, $Q(T)$ es la función de partición, E_n es la energía del estado n , T la temperatura absoluta y k la constante de Boltzmann.

En muchos casos, varios estados son degenerados, es decir, tienen la misma energía. Estos pueden contarse usando tantos términos en la función de partición como niveles degenerados estén presentes. No obstante, es más conveniente redefinir N_n para hacer referencia a la suma de las densidades en los estados cuánticos de una energía dada e introducir los pesos estadísticos g_n , los cuales indican el número de tales estados. Entonces la ec. (2.33) se puede escribir como:

$$\frac{N_n}{N} = \frac{g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{\sum_n g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]} \equiv \frac{g_n \exp[-\beta E_n]}{Q(T)} \quad (2.34)$$

La proporción entre las densidades de átomos o iones de la misma especie química y el mismo estado de ionización en los diferentes estados de energía E_n y E_m , empleando la ec. (2.34) es:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{g_m \exp\left[\frac{-E_m}{kT}\right]} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left[-\frac{E_n - E_m}{kT}\right] \quad (2.35)$$

donde el numerador y el denominador son los llamados factores de Boltzmann asociados con los niveles de energía E_n y E_m

2.6.2. Procesos colisionales

La teoría del equilibrio se basa en el hecho de que las colisiones entre las partículas cargadas son suficientes para mantener la distribución de velocidad de *Maxwell-Boltzmann* para partículas en el cuerpo del plasma:

$$f(v) = \frac{dN(v_x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \exp \left[- \left(\frac{v_x}{\alpha} \right)^2 \right] dv_x \quad (2.36)$$

con $\alpha = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$ la velocidad más probable, N es el número de partículas y v_x la componente de la velocidad en la dirección x .

La excitación y desexcitación de átomos a través de colisiones están representadas por el proceso $A + e^- + \Delta E \longleftrightarrow A^* + e^-$; donde ΔE es la energía cinética transferida hacia o desde el electrón y A^* representa la especie excitada. La sección transversal para estas interacciones depende tanto del movimiento de transición del átomo (para los dos estados involucrados) como de la velocidad v del electrón. La excitación debe suceder a una velocidad v_t definida por la conversión de toda la energía cinética del electrón en energía de excitación es decir,

$$\frac{1}{2}mv_t^2 = E_n - E_m \quad (2.37)$$

donde E_n es la energía del estado final y E_m es la energía del estado inicial.

Para relacionar las tasas de transición colisional con las secciones transversales, se considera un electrón con velocidad v que incide sobre un cilindro de área unitaria de longitud v el cual es atravesado en una unidad de tiempo. Si la sección transversal colisional es $\sigma(v)$ y la densidad de electrones con velocidad v , es $dn_e(v)$, al integrar sobre todas las velocidades se obtiene la tasa colisional (C) que es el número de colisiones por segundo y por unidad de volumen:

$$C = \int_0^{\infty} v\sigma(v)dn_e(v) = n_e \int_0^{\infty} v\sigma(v)f(v)dv = n_e \langle v\sigma(v) \rangle \quad (2.38)$$

donde $\langle v\sigma(v) \rangle$ es el valor promedio de $v\sigma$ pesado con la distribución de velocidades.

Entonces las dos tasas colisionales de excitación y desexcitación están dadas, respec-

tivamente, por:

$$C_{mn} = n_e \langle v \sigma_{mn}(v) \rangle \rightarrow \text{excitación} \quad (2.39)$$

$$C_{nm} = n_e \langle v \sigma_{nm}(v) \rangle \rightarrow \text{desexcitación} \quad (2.40)$$

Según el principio de reversibilidad microscópica en equilibrio termodinámico debe haber balance entre un proceso y su inverso exacto, es decir:

$$N_n C_{mn} = N_m C_{nm} \quad (2.41)$$

Entonces, considerando las ecuaciones (2.35) y (2.41) se debe cumplir para todo tipo de colisión la ecuación (2.42):

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{C_{nm}}{C_{mn}} = \frac{g_n}{g_m} \exp \left[-\frac{E_n - E_m}{kT} \right] \quad (2.42)$$

donde N_n es la densidad en el nivel superior y N_m es la densidad en el nivel inferior.

Ahora bien, se considera el balance de la tasa total de transiciones radiativas:

$$N_n W_{mn} = N_m (S_{nm} + W_{nm}) \quad (2.43)$$

donde W_{mn} es la probabilidad de transición por absorción y S_{nm} es la probabilidad de transición por emisión espontánea y W_{nm} es la probabilidad de transición por emisión estimulada.

Si las poblaciones N_m y N_n no cambian en el tiempo, entonces, igualando el número total de transiciones por unidad de tiempo que excitan con aquellas que desexcitan se tiene que:

$$N_n \rho W_{mn} + N_n n_e C_{mn} = N_m S_{nm} + N_m \rho W_{nm} + N_m n_e C_{nm} \quad (2.44)$$

donde ρ es la densidad de radiación a la frecuencia ν_{mn} . Si ρ es muy pequeño la ecuación anterior se reduce a:

$$N_n n_e C_{mn} = N_m S_{nm} + N_m n_e C_{nm} \quad (2.45)$$

es decir

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{(S_{nm} + n_e C_{nm})}{n_e C_{mn}} \quad (2.46)$$

por lo cual, si se cumple la condición expresada en la ecuación (2.47):

$$n_e \gg S_{nm}/C_{nm} \quad (2.47)$$

Cuando el equilibrio colisional no llega a ser perturbado por la emisión espontánea, la densidad de la población puede ser descrita por la ecuación (2.42) para la misma temperatura T [2, 36].

La condición de que los estados atómicos y iónicos sean poblados y despoblados predominantemente por colisiones electrónicas, antes que por radiación, requiere una densidad suficiente para asegurar una alta tasa de colisiones. La densidad más baja para asegurar esta condición está dada por el criterio de McWhirter por [1]:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3 [cm^{-3}] \quad (2.48)$$

donde ΔE (eV) es la energía de transición más alta para la cual la condición se cumple y T (K) es la temperatura del plasma. Este criterio es una condición necesaria aunque insuficiente para que exista el ETL y es típicamente satisfecha durante los primeros instantes de vida del plasma. De cualquier modo es difícil de satisfacer para los estados bajos, donde ΔE es grande. No obstante, para cualquier n_e es posible encontrar niveles de excitación que están lo suficientemente cercanos para que la ecuación se cumpla. En este caso se dice que el plasma está en ETL parcial.

2.7. Determinación de la densidad y temperatura electrónica

El análisis de un plasma de ablación inducido por láser, mediante espectroscopía de emisión, permite determinar la temperatura y la densidad electrónica del mismo. Estos cálculos se realizan bajo el supuesto de que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (ETL), es ópticamente delgado y de que el ensanchamiento de las líneas de emisión está dominado por el efecto Stark.

En un plasma en ETL, las poblaciones de los niveles de energía para una especie en particular en una determinada posición dentro del plasma, están descritas por la ecuación

de Boltzmann:

$$\frac{N_j^z}{N^z} = \frac{g_j^z}{Q^z(T)} e^{-E_j^z/kT} \quad (2.49)$$

donde el superíndice se refiere a la ionización de las especies, siendo $z = I$ y $z = II$, para especies neutras y iónicas respectivamente. N_j^z , g_j^z y E_j^z siguen siendo la población, la degeneración y la energía del nivel superior de las especies con grado de ionización z , N^z y $Q^z(T)$ son el número de densidad y la función de partición de las especies a temperatura T , respectivamente. Siendo la función de partición:

$$Q^z(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (2.50)$$

Como se ha mencionado los plasmas en ETL pueden ser caracterizados por una sola temperatura que describe la distribución de especies en los niveles de energía, la población de los niveles de ionización o la energía cinética de los electrones y partículas más pesadas. Consecuentemente, la temperatura de excitación que controla la población de los niveles atómicos y iónicos de energía debería ser la misma que la temperatura de ionización, la cual determina la distribución de los átomos del mismo elemento en diferentes grados de ionización. Esta última distribución está descrita por la ecuación de Saha, la cual en el caso de especies neutras y una vez ionizadas del mismo elemento puede ser escrita como el cociente entre los números de densidad de las especies.

$$n_e \frac{N^{II}}{N^I} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} 2 \frac{Q^{II}(T)}{Q^I(T)} e^{-(E_{ion} - \Delta E_{ion})/kT} \quad (2.51)$$

donde n_e es la temperatura electrónica del plasma, N^I y N^{II} son los números de densidades de especies neutras y una vez ionizadas, respectivamente. E_{ion} es el potencial de ionización de las especies neutras en su estado base, m_e es la masa del electrón y h es la constante de Planck. El factor ΔE_{ion} [54] es una corrección a la energía de ionización (valores típicos de 0.1 eV) y debe ser tomado en cuenta para cálculos precisos.

2.7.1. Determinación de la temperatura electrónica

Cuando las hipótesis del ETL son satisfechas, la temperatura del plasma puede ser calculada a partir de la relación de intensidades de un par de líneas espectrales originadas en diferentes niveles superiores del mismo elemento y grado de ionización.

Asumiendo que el nivel de población sigue una distribución de Boltzmann, la emisividad total espectralmente integrada ε_{ji}^z ($W m^{-3} sr^{-1}$), para una transición entre el nivel

superior j y el nivel inferior i , de las especies en una posición dada en el plasma, puede ser escrita (para plasmas ópticamente delgados) como:

$$\varepsilon_{ji}^z = \frac{\hbar\omega}{4\pi} A_{ji}^z N_i = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ji}} A_{ji}^z N_j^z \quad (2.52)$$

donde A_{ji}^z es la probabilidad de transición y λ_{ji} la longitud de onda.

Por lo cual al sustituir el valor de N_j^z dado por (2.49) en (2.52), se obtiene:

$$\varepsilon_{ji}^z = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ji}} A_{ji}^z \frac{N^z}{Q^z(T)} g_j^z e^{-E_j^z/kT} \quad (2.53)$$

Despejando y tomando el logaritmo natural, la ecuación (2.53) se transforma en:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{ji}^z \lambda_{ji}}{A_{ji}^z g_j^z}\right) = -\frac{1}{kT} E_j^z + \ln\left(\frac{hcN^z}{Q^z(T)}\right) \quad (2.54)$$

Esta ecuación conduce a un ajuste lineal (llamado gráfico de Boltzmann) si la magnitud del término del lado izquierdo es representada contra la energía del nivel superior, para varias transiciones del mismo grado de ionización (i.e. z fijo). La temperatura puede entonces deducirse de la pendiente del ajuste sin conocer N^z ni $Q^z(T)$.

Una fórmula alternativa en términos de la intensidad de la línea integrada (número de transiciones por unidad de volumen por unidad de tiempo) es:

$$I_{ji} = N_j^z A_{ji} \quad (2.55)$$

Sustituyendo el valor de N_j^z dado por (2.49) se obtiene:

$$I_{ji} = A_{ji}^z \frac{N^z}{Q^z(T)} g_j^z e^{-E_j^z/kT} \quad (2.56)$$

De donde:

$$I_{ij} = \left(\frac{4\pi}{hc}\right) \varepsilon_{ji}^z \lambda_{ji} \quad (2.57)$$

En estos términos la ecuación (2.54) se reescribe como sigue.

$$\ln \left(\frac{I_{ji}^z}{A_{ji}^z g_j^z} \right) = -\frac{1}{kT} E_j^z + \ln \left(\frac{N^z}{Q^z(T)} \right) \quad (2.58)$$

Debido a que las líneas de emisión de diferentes grados de ionización están usualmente presentes en plasma inducido por láser, una combinación de las distribuciones de ionización de Saha y de excitación de Boltzmann puede ser usada para medir la temperatura electrónica. La forma más común de la relación acoplada de Saha- Boltzmann toma la forma de la razón de irradiancia de la emisión iónica/atómica.

Sustituyendo en (2.51) los valores de N_j^z y N_n^z para $z = II$ y $z = I$ dados por (2.53), se obtiene:

$$n_e \frac{Q^{II}(T) \lambda_{ji}^{II} A_{nm}^{II} \varepsilon_{ji}^{II} g_n^I e^{-E_n^I/kT}}{Q^I(T) \lambda_{nm}^I A_{ji}^{II} \varepsilon_{nm}^{II} g_j^{II} e^{-E_j^{II}/kT}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} 2 \frac{Q^{II}(T)}{Q^I(T)} e^{-(E_{ion} - \Delta E_{ion})/kT} \quad (2.59)$$

donde los subíndices nm y ji indican transiciones entre niveles $n \rightarrow m$ y $j \rightarrow i$; siendo n y j los niveles superiores en cada caso.

Al reordenar (2.59) resulta:

$$\frac{\varepsilon_{ji}^{II}}{\varepsilon_{nm}^I} = \left(\frac{A_{ji}^{II} g_j^{II} \lambda_{nm}^I}{A_{nm}^I g_n^I \lambda_{ji}^{II}} \right) \left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right) e^{-(E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_j^{II} - E_n^I)/kT} \quad (2.60)$$

Aquí E_{ion} es el primer potencial de ionización y ΔE_{ion} es el parámetro de corrección de la energía de ionización más bajo.

La forma acoplada de la distribución de Saha-Boltzmann puede ser linealizada y reorganizada quedando como:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^{II}}{\varepsilon_{nm}^I} \frac{A_{nm}^I g_n^I \lambda_{ji}^{II}}{A_{ji}^{II} g_j^{II} \lambda_{nm}^I} \right) = \ln \left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right) - \frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_j^{II} - E_n^I)}{kT} \quad (2.61)$$

Asimismo, en términos de la intensidad de la línea utilizando la ec. (2.57) se obtiene:

$$\ln \left(\frac{I_{ji}^{II} A_{nm}^I g_n^I}{I_{nm}^I A_{ji}^{II} g_j^{II}} \right) = \ln \left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right) - \frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_j^{II} - E_n^I)}{kT} \quad (2.62)$$

Graficando el cociente logarítmico de varias líneas de emisión atómicas y iónicas como función de sus diferencias de energía se obtiene una curva con tendencia lineal, cuya pendiente es inversamente proporcional a la temperatura electrónica (en ETL). Más adelante se mostrará que puede escribirse la misma ecuación en términos de los parámetros de una sola línea.

Adicionalmente, la densidad electrónica puede ser obtenida a partir de la intersección con el eje. En contraste con el gráfico de Boltzmann, el gráfico de Saha-Boltzmann no requiere de una calibración con intensidad absoluta, ya que los factores geométricos se cancelan en el cociente. También se puede hacer una medición independiente de la densidad electrónica mediante la técnica de ensanchamiento Stark.

2.7.2. Determinación de la densidad electrónica por efecto Stark

Como se ha visto, el perfil de una línea es el resultado de diversos efectos, pero bajo condiciones típicas de LIBS la principal contribución al ancho de la línea proviene del efecto Stark. El campo eléctrico generado por los electrones en el plasma perturba los niveles de energía de los iones individuales, ensanchando así las líneas de emisión de esos niveles excitados. Conociendo el coeficiente de ensanchamiento (medido o calculado) se puede estimar la densidad electrónica a partir de una línea aislada.

El ensanchamiento Stark de una línea aislada, expresado como el *FWHM*, puede ser calculado en la aproximación del impacto electrónico y corregido por el ensanchamiento iónico cuasiestático. Además de este ensanchamiento, existe un corrimiento del centro de la línea a partir de la posición que tendría en el límite en que la densidad de perturbaciones debidas a electrones libres, fuera cero. Una buena aproximación (20-30 %) del FWHM de la longitud de onda $\Delta\lambda_{1/2}$, (medido en \AA) está dada por la ecuación [1]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w_e \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right)^{1/4} \left[1 - BN_D^{1/3} \right] w_e \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (2.63)$$

donde B es un coeficiente igual a 1.2 ó 0.75 para líneas iónicas y neutras respectivamente. Los coeficientes w_e y A son independientes de la densidad electrónica $n_e(\text{cm}^{-3})$ y representan el parámetro de impacto electrónico y el de ensanchamiento por impacto iónico respectivamente. Estos dos parámetros están en función de la temperatura T , aunque su variación es muy lenta.

Si se desprecian las interacciones entre cargas vecinas, el número de partículas en el interior de una esfera de Debye definido por la ec. 2.3, se puede calcular como:

$$N_D = 1.72 \times 10^{12} \left(\frac{T^{3/2}}{n_e^{1/2}} \right) \quad (2.64)$$

Sin embargo, para condiciones típicas de LIBS, la contribución de ensanchamiento por impacto iónico es despreciable, por lo cual la ecuación (2.63) se convierte en:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w_e \frac{n_e}{10^{16}} \quad (2.65)$$

Cuando otras fuentes de ensanchamiento son despreciables (i.e. $\Delta\lambda_{line} \sim \Delta\lambda_{Stark}$), puede derivarse de la ecuación (2.65) el valor de n_e .

La determinación de n_e por este método es independiente de cualquier hipótesis sobre el ETL [1]. Para este método las intensidades absolutas de los fotones no son requeridas, sino únicamente la forma y el ancho de la línea.

2.8. Espesor óptico y plasmas ópticamente delgados

El espesor óptico (τ) de una fuente luminosa es una cantidad adimensional que determina la atenuación de un haz de luz que atraviesa un medio gaseoso de longitud L medida desde el interior del mismo hasta el punto más cercano del punto de observación.

Una línea de emisión es ópticamente delgada si los fotones emitidos en cualquier punto del plasma alcanzan al detector con una probabilidad despreciable de absorción en la columna del mismo. Lo cual es equivalente a pedir que el camino libre medio de los fotones sea mucho mayor que las dimensiones de la columna del plasma.

Fundamentalmente, un plasma es ópticamente delgado cuando la radiación emitida atraviesa y escapa del plasma sin absorción significativa ni dispersión. La intensidad de la radiación emitida por el plasma está dada por:

$$I(\lambda) = [\varepsilon(\lambda)/\alpha(\lambda)] \{1 - \exp[-\alpha(\lambda)L]\} \quad (2.66)$$

Donde $\varepsilon(\lambda)$ es la emisividad, $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción (/cm), y L es el espesor del plasma sobre la línea de observación. Nótese que cuando α es pequeño:

$$I(\lambda) = [\varepsilon(\lambda)/\alpha(\lambda)] \{\alpha(\lambda)L\} \sim \varepsilon(\lambda)L \quad (2.67)$$

la cual es la condición para que el plasma sea ópticamente delgado [2].

2.8.1. Auto-absorción

Si las líneas espectrales no son ópticamente delgadas, es decir si presentan auto-absorción, sus perfiles están saturados, las líneas más intensas aparecen con un perfil aplanado y sus anchos y áreas están distorsionados, lo que conduce a valores erróneos de densidad y temperatura electrónica. Hay dos maneras relativamente fáciles de verificar la delgadez óptica de un plasma. Las líneas espectrales fuertes de los elementos tienen intensidades relativas bien conocidas; las cuales son determinadas experimentalmente o a partir de la teoría atómica del acoplamiento (LJ, jj, etc). Cuando se presenta la re-absorción, las intensidades observadas se alejan de los valores esperados y las líneas más fuertes saturan.

La auto-absorción típicamente se observa cuando el nivel más bajo de la transición es el estado base o un nivel muy cercano a éste. Una especie dada tiene la probabilidad más alta de reabsorber un fotón emitido por un miembro de la misma especie. Debido a la alta densidad de átomos en el plasma y sus gradientes de densidad y temperatura característicamente altos, la capa más externa del plasma estará poblada por átomos relativamente fríos, la mayoría de ellos en el estado base. La coraza central del plasma contendrá una alta densidad de átomos excitados. Mientras esos átomos decaen al estado base, los fotones emitidos correspondientes a las transiciones resonantes, tendrán una alta probabilidad de ser absorbidos por los átomos fríos de las capas externas, lo cual reduce la intensidad de la línea de emisión. Cuando la concentración de los átomos en el blanco se incrementa también aumenta el número de átomos más fríos de las capas externas, lo que hace evidente la auto-absorción [2].

En los casos más extremos de auto-absorción, una sola línea presentará un valle en la frecuencia central. En tal caso se dice que la línea está auto-absorbida. Esto representa un problema cuando se quieren determinar concentraciones a partir de la intensidad de las líneas. La auto-absorción puede detectarse también por métodos ópticos [36].

Capítulo 3

Análisis Cuantitativo e Instrumentación en LIBS

Con la finalidad de simplificar un fenómeno muy complejo, la mayoría de los métodos desarrollados para el análisis cuantitativo en LIBS asumen ya sea implícita o explícitamente que:

- La composición del volumen del plasma bajo observación es representativo de la composición de la muestra (ablación estequiométrica).
- El volumen del plasma bajo observación se encuentra en Equilibrio Termodinámico Local (ETL)
- Las líneas espectrales medidas son ópticamente delgadas.

En la mayoría de los casos la reproducibilidad de los resultados cualitativos, es asegurada sólo si estas hipótesis básicas son satisfechas.

En los análisis cuantitativos, se suele construir una curva de calibración de la respuesta (o señal) del instrumento vs. la masa absoluta o la concentración del elemento que se quiere cuantificar. Asimismo, la sensibilidad de la técnica ante un elemento, se determina calculando el límite de detección (LOD) del mismo, bajo condiciones experimentales idénticas.

3.1. Curvas de Calibración

La pendiente de una curva de calibración es el cambio en la señal del instrumento de medición x para un incremento dado en la concentración o masa c . Idealmente, en LIBS la relación entre x y c es lineal. La curva de calibración puede considerarse válida para

mediciones posteriores si y sólo si todos los parámetros que afectan las características del plasma permanecen constantes durante la calibración y las mediciones. Sólo de esta manera, la distribución de los elementos en los diferentes estados de excitación, así como los estados de ionización pueden considerarse iguales.

La ecuación de una curva de calibración de x vs. c es:

$$x = mc + x_b \quad (3.1)$$

donde x_b es la media de las mediciones hechas con una muestra blanca, es decir de concentración nula.

El comportamiento de la curva podría ser no lineal para las concentraciones más bajas o más altas.

La pérdida de sensibilidad a concentraciones bajas, podría deberse a [1, 2]:

- Interferencia espectral de la línea de interés con las de otras especies que permanecen constantes en la muestra mientras que la concentración del analito decrece.
- Una concentración de fondo constante del mismo analito que no es considerada en la concentración establecida para el mismo.
- Una incorrecta determinación de la señal del analito al incluir en ésta, una porción de la señal de fondo.

La pérdida de sensibilidad a altas concentraciones es debida con frecuencia a saturación o a la *auto-absorción*.

La curva de la Figura 3.1 muestra una pérdida de sensibilidad o aplanamiento de la curva a alta y baja concentración en cada lado de la región lineal.

3.1.1. Límites de Detección

El límite de detección, escrito como LOD por sus siglas en inglés, indica la menor concentración c_L que puede ser medida con razonable certeza mediante un procedimiento analítico dado.

El valor x_L es la señal correspondiente a dicha cantidad y está dada por la ecuación

$$x_L = x_b + k\sigma_b \quad (3.2)$$

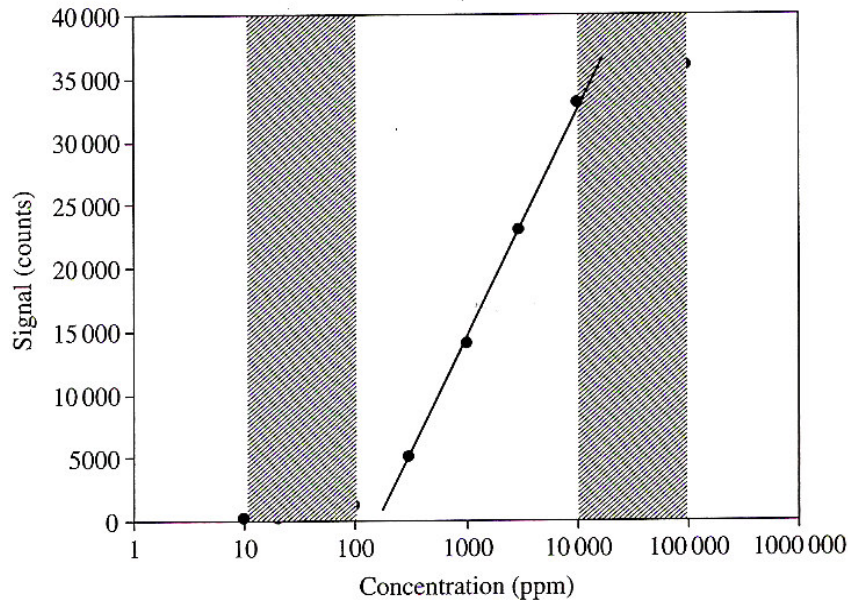


Figura 3.1:

Curva de calibración generalizada con tres regiones de sensibilidad diferente.[2].

donde σ_b es la desviación estándar de tales mediciones (o ruido de fondo) y k es un factor numérico elegido de acuerdo al nivel de confiabilidad deseado.

Debido a que la relación entre la señal (o medición directa) x y la concentración c está dada por la pendiente de la curva de calibración m , definida naturalmente como:

$$m = \frac{\Delta x}{\Delta c} \quad (3.3)$$

se tiene que para $\Delta x = x_L - x$ y $\Delta c = c_L - c$,

$$m = \frac{x_b + k\sigma_b - x}{c_L - c} \quad (3.4)$$

y despejando c_L :

$$c_L = \frac{cm + k\sigma_b + x_b - x}{m} \quad (3.5)$$

Por tanto, al considerar que $x = cm + x_b$, se obtiene:

$$c_L = \frac{k\sigma_b}{m} \quad (3.6)$$

Esta expresión es la fórmula que se usa para calcular de manera inmediata el límite de detección de un elemento mediante LIBS, a partir de la pendiente de la curva de

calibración m y el ruido de fondo σ_b . Idealmente un valor de $k = 3$ corresponde a un 90 % de confiabilidad (IUPAC¹, 1997) [1, 2].

3.2. Aplicaciones y ventajas de LIBS

Existen muchas aplicaciones de LIBS para mediciones cualitativas y cuantitativas de elementos presentes en una amplia variedad de muestras, como son: sólidos metálicos y no metálicos, líquidos, gases o aerosoles. Aunque los análisis mediante LIBS de muestras metalúrgicas son los más utilizados, recientemente se han desarrollado estudios de muestras ambientales tales como aire, suelos y muestras líquidas, principalmente aguas residuales. Asimismo, se estudian muestras biológicas (vegetales, madera, conchas) y médicas (piel, huesos, dientes, sangre).

Actualmente, existe un interés creciente en el análisis de muestras *in-situ*, el análisis *en-línea* y la detección a distancia de contaminantes o elementos específicos. Para aplicaciones ambientales, LIBS tiene un potencial importante, como se verá a continuación.

Las principales ventajas de LIBS sobre otras técnicas espectroquímicas (ICP-AES, ICP-MS, GFAAS) son principalmente las siguientes [1, 2, 3, 38]:

- El tamaño de la muestra requerida es mínimo ($0.1\mu\text{g}$ - 0.1 mg), por lo cual en algunos procedimientos puede considerarse una técnica *no destructiva*.
- Se puede aplicar a cualquier material, ya sea líquido, gas o sólido, sin importar su dureza, ni si es conductor o no conductor.
- Se pueden analizar localmente micro-regiones.
- Permite el análisis de múltiples elementos a la vez.
- No se requiere preparación significativa de la muestra.
- El análisis es rápido y simple, puesto que la ablación y la excitación son efectuados en un solo paso.
- Permite realizar análisis *in-situ* ya que la instrumentación puede adaptarse a configuraciones portátiles.
- El uso de la fibra óptica permite analizar la emisión a distancia.

¹International Union of Pure and Applied Physics

La implementación de LIBS depende fuertemente de la elección de condiciones experimentales, las cuales tienen que ser estudiadas cuidadosamente en cada aplicación particular. Los principales parámetros que afectan el experimento son la energía del pulso, el intervalo de tiempo de observación y la geometría de la configuración de los dispositivos ópticos. La elección del arreglo experimental debe tener como objetivo la optimización de la reproductibilidad de las mediciones, consiguiendo además, que las hipótesis de ETL, ablación estequiométrica y delgadez del plasma sean satisfechas [3].

3.3. Instrumentación

Un diagrama generalizado de un sistema de LIBS ha sido mostrado en la Figura 1.1. Los principales componentes son un láser pulsado, un método para seleccionar una o varias regiones del espectro, así como un método para detectar la luz de las líneas espectrales seleccionadas.

Las características requeridas en cada componente de un dispositivo de LIBS así como el método de muestreo a utilizar, dependerá de la aplicación.

Los factores a considerar incluyen:

- el tipo y número de elementos que serán analizados
- las características de la muestra (complejidad de la composición, homogeneidad, etc)
- el tipo de análisis (cualitativo/cuantitativo)
- El estado de la muestra (sólido/líquido/gaseoso)

Láseres

Para su uso en LIBS se requiere especificar los siguientes parámetros de los láseres:

- Energía del pulso
- Tasa de repetición del pulso
- Tamaño/peso
- Requerimientos de energía eléctrica y enfriamiento

Los láseres de estado sólido, en particular, los láseres con *Q-switch* de Nd:YAG poseen pulsos cuyos anchos están en el rango de 5-15 *ns* y son comunmente usados para las mediciones con LIBS. La longitud de onda fundamental de estos láseres es de 1064 *nm*, pero puede ser convertida fácilmente a longitudes de onda más cortas como 532, 355, y 266 *nm* usando un cristal para la generación de armónicos, obteniendo como ventaja un incremento en la energía de acoplamiento en una muestra en particular. Típicamente, se usa la longitud de onda de 1064 *nm* porque ésta provee la más alta densidad de potencia.

En los modelos de laboratorio se pueden tener pulsos de 1 J o más de energía en tasas de repetición entre 10 y 50 *Hz*. En las versiones pequeñas se tienen tasas de repetición de 1 *Hz* y pulsos con una energía de alrededor de 17 *mJ*. Los modelos de laboratorio requieren 220 V AC con al menos 20 A y pueden requerir enfriamiento con agua o algún intercambiador de calor. Las versiones portátiles son enfriadas con aire y pueden ser operadas a partir de baterías con voltajes bajos y fuentes de corriente directa.

Métodos de resolución espectral

Un monocromador es un espectrómetro que es sintonizado para captar una longitud de onda seleccionada, la cual sale por una rendija del dispositivo para ser detectada.

Un espectrógrafo es similar en cuanto a configuración básica a un monocromador, pero difiere en que tiene un plano de salida en el cual un rango continuo de longitudes de onda es exhibido para su detección, usando algún tipo de arreglo o una serie de detectores de una sola longitud de onda puestos detrás de rendijas individuales.

Las propiedades importantes de un espectrómetro son:

- La resolución
- La separación mínima a la cual dos líneas espectrales adyacentes pueden distinguirse.
- El rango de espectro que puede ser observado.

Como en el caso de los láseres, estas características deben ser especificadas dependiendo del problema particular a tratar.

Cuando varios elementos están siendo analizados simultáneamente, se necesita una región del espectro suficientemente ancha. Un espectrógrafo Echelle cubre la región espectral más amplia, generalmente abarca de los 190 *nm* a los 800 *nm*, que es la región más

útil para la detección con un sistema de LIBS ya que las líneas de emisión más intensas de la mayoría de los elementos se encuentran en esa región [2].

Capítulo 4

Dispositivo y procedimiento experimental

Uno de los propósitos de este trabajo es diseñar una metodología que permita mejorar los límites de detección de trazas de elementos en agua mediante espectroscopía de rompimiento inducido por láser.

Dado que la aplicación de LIBS en agua está motivada por la posibilidad de realizar análisis en lugar y tiempo reales, es necesario que el dispositivo experimental tenga las siguientes ventajas:

- Portabilidad
- Fácil aplicación y obtención rápida de resultados
- Preparación de la muestra nula o muy simple

Dichas cualidades principalmente, son las que distinguen a LIBS de las otras técnicas que comúnmente se usan para el análisis de líquidos.

4.1. Elección de la configuración experimental

Mediante un dispositivo y un procedimiento con estas características, se busca minimizar los límites de detección de los elementos estudiados. Esto se llevará a cabo optimizando los parámetros físicos del experimento.

Para elegir la configuración experimental, deben considerarse los eventos que caracterizan el rompimiento en un líquido; a saber: una emisión visible, ondas de choque y

burbujas. Como se ha mencionado en la Sección 1, el umbral de rompimiento en agua es más alto que el del aire, debido a que una gran cantidad de la energía del pulso es gastada en efectos mecánicos.

Es importante notar que la compresibilidad del agua es varios órdenes de magnitud más baja que la del aire, por lo cual el plasma formado en el interior del líquido se ve severamente confinado y en consecuencia la tasa de fenómenos de recombinación se incrementa fuertemente. La vida del plasma, por tanto, es reducida a unos pocos cientos de nanosegundos y los espectros de emisión aparecen dominados por un continuo similar al de radiación de cuerpo negro, debido a la recombinación radiativa y en menor medida a la radiación *Bremsstrahlung*. El enfriamiento del plasma se debe a estos efectos, sumados a la onda de choque y a la conducción térmica entre aglomerados de partículas en el agua [39].

Al formar un plasma en un líquido para observar, además de las líneas resonantes, a las líneas de los estados excitados atómicos, deben suministrarse energías más altas que en el caso de sólidos. Es difícil observar las líneas iónicas porque la recombinación, incrementada por el enfriamiento, ocurre antes de que finalice la emisión del continuo [40, 39].

Las dos maneras más sencillas de producir el plasma en agua son, en el interior de la muestra o en la superficie (interfase agua-aire). En el primer caso, el plasma formado en el interior del líquido decae en $1 \mu s$ aproximadamente; por tanto, sólo se detecta la radiación de cuerpo negro, la cual puede servir para calcular la temperatura del plasma ajustando una distribución de Planck, pero no es útil para obtener información espectroscópica. También se reporta que las líneas de emisión se ensanchan y que la temperatura es más baja.

Se sabe que los límites de detección de ciertos elementos pueden ser incrementados hasta en dos órdenes de magnitud usando la técnica de doble pulso. En esta técnica el primer pulso produce una cavidad de vapor donde el segundo pulso es analizado. No obstante, un dispositivo de LIBS portátil y de fácil manejo debe constar de la menor cantidad de aparatos posibles, por lo que se descarta el uso de un segundo láser, ya que representaría una complicación notable del experimento.

Cabe destacar que con el doble pulso, lo que se busca es emular las condiciones del experimento en la interfase agua-aire, evitando las salpicaduras y las vibraciones de la superficie. Dado que del plasma formado al aire libre se pueden obtener señales más in-

tensas, en algunos trabajos se han utilizado corrientes muy delgadas de agua, aerosoles o gotas, ya que se tiene la ventaja de que el plasma se expande en el aire [3].

Por otro lado, al implementar dispositivos que formen flujos o produzcan goteos uniformes, aumenta la complejidad del experimento y se añade el requisito de preparar la muestra, usando una mayor cantidad de la misma.

Al considerar los inconvenientes experimentales de los métodos aquí expuestos, se concluye que la técnica más simple es la de formar el plasma en la superficie del agua. El plasma producido en estas condiciones es similar al producido en la superficie de un sólido expuesto a la atmósfera, lo cual favorece la emisión de interés, no obstante, hay inconvenientes que deben ser minimizados. Para ello se debe elegir la mejor configuración espacial de la muestra, la lente de enfoque y la fibra óptica.

Dado que el uso de un sustrato absorbente puede introducir errores debido a los elementos presentes en su composición original, se descarta también esta opción pero se toma en cuenta la propuesta de solidificar la muestra acuosa en un proceso rápido, ya que en este caso la composición no se altera. Usando nitrógeno líquido u otra sustancia a baja temperatura, puede congelarse la muestra en pocos segundos, lo que evita que las partículas pesadas se acumulen o sedimenten.

El dispositivo, por tanto, deberá tener la capacidad de funcionar adecuadamente y en las mismas condiciones para el análisis de muestras sólidas y líquidas, puesto que se requiere comparar los resultados de ambos casos para decidir qué método es más exitoso. El uso de pulsos concentrados en la superficie de la muestra es útil para ambas fases y en el caso del hielo se evitan por completo las salpicaduras y vibraciones prolongadas en la superficie.

4.2. Dispositivo experimental y sus componentes

Un esquema del dispositivo experimental utilizado en este trabajo, para el estudio de la composición de agua tanto en estado líquido como sólido, se muestra en la Figura 4.1. Este sistema fue montado con los aparatos y elementos ópticos disponibles en el laboratorio. No obstante, es posible sustituir estos elementos por otros con las mismas funciones pero diferentes características, si el experimento lo requiere. En este caso la finalidad es detectar y cuantificar la concentración de trazas de elementos disueltos en agua.

Los principales elementos del dispositivo son los siguientes:

1. Láser pulsado con longitud de onda de 1064 nm y pulsos de 5 ns de duración.
2. Espejos para alta potencia para dirigir el haz hacia la muestra con el ángulo de incidencia deseado.
3. Lente convergente para concentrar la radiación del pulso láser en la superficie de la muestra, y generar el plasma de ablación.
4. Un sistema de colección de luz que consiste en fibra óptica (y lentes si es necesario) para llevar la luz proveniente del plasma hasta el sistema de detección.
5. Un sistema de detección que consta de un dispositivo de separación o filtro espectral como un espectrógrafo y una cámara de fotografía rápida que captura el espectro de la luz emitida por el plasma.
6. Generador de pulsos con retraso variable para sincronizar y programar el inicio y la duración de la captura de la luz respecto a la señal del disparo del láser.
7. Computadora con software para procesar las imágenes espectrales obtenidas por la cámara.
8. Portamuestras

Se desea optimizar el dispositivo experimental para esta aplicación, así como establecer los límites de detección de los elementos estudiados con la técnica de LIBS. Es necesario, por tanto, maximizar la relación Señal- Ruido (S/R), que es el cociente de la magnitud del pico de la línea de emisión entre la desviación estándar de la señal de fondo o ruido adyacente a la línea.

Para esta finalidad, se requiere captar la mayor cantidad posible de luz del plasma, pero cuidando la integridad de la fibra óptica. Asimismo, dado que la sustancia de estudio se encuentra en estado líquido, es necesario evitar salpicaduras sobre la lente de enfoque o la fibra; por lo que debe buscarse la mejor ubicación y orientación de éstos componentes.

Las especificaciones de los aparatos utilizados, las muestras y las condiciones de este experimento se detallan a continuación.

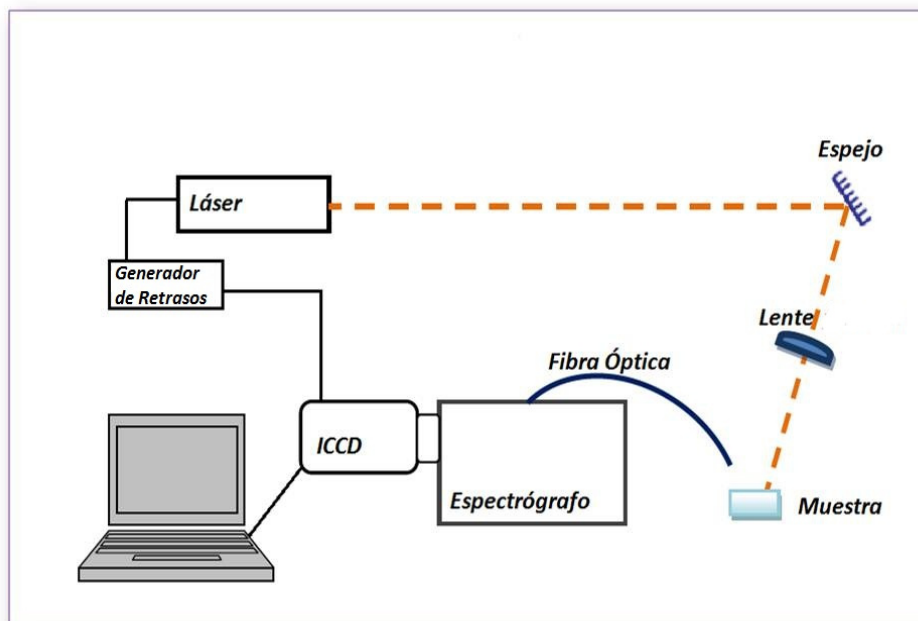


Figura 4.1:

Dispositivo experimental utilizado para la detección de trazas de elementos en agua y hielo.

4.2.1. Láser pulsado

Se utilizó un láser pulsado Nd: YAG¹ (Continuum, modelo Surelite III). Éste se operó en su longitud de onda fundamental de 1064 nm , aunque tiene la posibilidad de funcionar en los armónicos de 532 , 355 y 266 nm .

La energía empleada estuvo en el rango de 100 a 300 mJ por pulso, cuya duración es 5 ns . La distribución de la energía del haz, denominada perfil del haz, tiene forma gaussiana. Para 1064 nm la energía máxima que puede suministrar este láser es 1000 mJ .

La frecuencia del pulso puede ser variada entre 1 y 10 Hz . Para las mediciones realizadas en este trabajo se usó una frecuencia de 1 Hz , ya que para frecuencias mayores las perturbaciones en la superficie de agua hacen imposible la formación del plasma en el mismo punto, lo que provoca grandes variaciones en la señal.

El láser consta de una fuente de potencia y de una cabeza óptica. El haz sale de ésta última con un ancho 9.5 mm y tiene una divergencia de 0.5 mrad . La cabeza tiene un resonador de tipo Gaussiano y es bombeada por una lámpara de descarga de gas Xenón con una presión interna entre 1 y 3 atm . El sistema de descarga de la lámpara tiene una

¹Acrónimo del dopaje con Neodimio de una variedad de Granate compuesto por óxidos de Itrio y Aluminio

duración de $1ms$.

Para producir pulsos cortos se utiliza el método de *Q-Switch* o conmutación de la ganancia, el cual opera por medio de interacciones con la luz dentro de la cavidad del láser. Este sistema permite la acumulación de estados excitados en la cavidad resonante antes de disparar, permitiendo obtener potencias de salida mayores en pulsos muy cortos. Este switch o interruptor puede ser un elemento opto-electrónico llamado celda de Pockels, el cual es un obturador de alta velocidad. Éste permanece cerrado mientras la lámpara excita el medio activo, y cuando se alcanza la mayor inversión de población, se abre, entregando un pulso de nanosegundos de duración y muy alta potencia.

4.2.2. Espectrógrafo

Para separar las componentes de la luz según su longitud de onda se utilizó un espectrógrafo Acton Research, SpectraPro-2500i de tipo *Czerny-Turner* con una distancia focal de 50 cm y una rejilla con 1800 líneas por milímetro. En este dispositivo, la luz colectada por la fibra óptica es llevada hasta la rendija de entrada y al pasar por ésta se difracta; luego la luz correspondiente al orden central de difracción alcanza el primer espejo, el cual dirige la luz hacia la rejilla de dispersión. Para conseguir la máxima resolución espectral, la luz que es reflejada por el espejo debe llenar la rejilla. La luz dispersada por reflexión incide en otro espejo que enfoca la luz ya en forma de espectro sobre el plano focal de la cámara intensificada ICCD.

4.2.3. Cámara ICCD

La Cámara CCD Intensificada, conocida como ICCD por sus siglas en inglés (intensified charge-coupled device) está diseñada para obtener macro y micro imágenes, en condiciones de luz con baja intensidad o efectos transientes. Para este trabajo se utilizó una cámara ICCD Princeton Instruments, PI-MAX, este dispositivo permite capturar la distribución bidimensional de la luz en un arreglo de 1024×1024 pixeles.

Cuando hay incidencia de fotones en el fotocátodo de la cámara se generan fotoelectrones. Éstos son acelerados hacia la superficie de una placa microcanal y son multiplicados por colisiones; al salir, golpean una placa de fósforo donde se convierten en luz visible, que es capturada por un arreglo de fibras ópticas acopladas a un detector de estado sólido (CCD). Esta cámara puede tomar adquisiciones en ventanas de hasta 2 ns , con muy bajo ruido, ya que el fotocátodo se encuentra a una temperatura de -20°C aproximadamente; además está en un ambiente seco para evitar condensación. Esto elimina en gran medida

el ruido producido por excitación térmica.

La cámara ICCD permite el análisis temporal de la evolución espacial de un plasma de ablación aplicando la técnica de fotografía rápida; además si se adapta a un monocromador, permite capturar el espectro de emisión de dicho plasma. El rango espectral que se puede observar está determinado por el número de líneas en la rendija del monocromador. Una densidad menor de líneas permite registrar un espectro de mayor rango pero menor resolución y viceversa.

Los datos obtenidos por la cámara son transferidos a una computadora para su procesamiento y visualización. La computadora controla tanto la configuración del sistema como la adquisición de datos por medio de un software; en este caso se utilizó el programa WinSpect.

Para tener resolución temporal en la detección de la imagen se requiere usar un obturador. Éste debe ser un dispositivo electrónico, dado que los eventos de interés en la emisión del plasma se producen en la escala de los microsegundos.

El tiempo que transcurre entre el pulso del láser y el inicio de la captura de la luz se denomina *retraso temporal* y se representa con t_d , como abreviatura del término en inglés *time delay*. Los retrasos utilizados en los experimentos realizados estuvieron en el rango de 0.5-10 μs . El tiempo de exposición, es decir el tiempo durante el cual la cámara adquiere el espectro se representa como t_w que proviene del inglés *time width*. En este caso se usaron tiempos de adquisición de entre 10 y 20 μs .

4.2.4. Generador de pulsos con retraso variable (GR)

Para controlar el retraso temporal y el tiempo de adquisición de la cámara se utilizó un generador de retrasos Berkeley Nucleonics, modelo 575-8C. Este equipo genera pulsos cuadrados con un retraso mínimo de 50 ns debido a la electrónica y una precisión de 25 ps . Se utiliza para sincronizar la ICCD respecto al disparo del láser.

4.2.5. Portamuestras

La muestra fue colocada en un recipiente de plástico con paredes planas y una capacidad volumétrica de 5 ml. El recipiente se colocó sobre un ensamble de mesas trasladadoras manejadas mediante controladores de movimiento (ThorLabs, T-Cube USB Controller) que permiten la movilidad horizontal y vertical de la muestra con una precisión de 100 nm .

Pueden ser controladas de modo manual o mediante una computadora. Esta movilidad facilita el enfoque del haz en la superficie de la muestra y por tanto, permite encontrar la posición de la muestra para la cual la relación señal-ruido (S/R) es máxima. También es importante cuando se trabaja con muestras sólidas, ya que al hacer un cráter en la superficie es necesario desplazar la muestra para hacer incidir el haz en otro punto de la misma.

4.2.6. Elementos ópticos: Espejos, Lente, Fibra Óptica

Las pruebas iniciales del dispositivo se realizaron utilizando muestras de agua potable de Ciudad Universitaria (CU). Con estas muestras se hizo el ajuste de la altura de la muestra, para localizar el punto en que dada una energía, ocurre el rompimiento del agua.

Para enfocar la luz en el blanco se requiere una lente convergente. La distancia focal de ésta no debe ser muy corta pues al formar un plasma en la superficie del agua, la lente podría ser alcanzada por gotas de las salpicaduras.

Ensayando configuraciones con lentes plano-convexas de 10, 12 y 15 *cm* de distancia focal, se verificó que ésta última ya no era alcanzada de manera considerable por las gotas.

Para minimizar el problema de las salpicaduras se usó un ángulo de incidencia distinto de cero, ya que la mayor cantidad de agua en una salpicadura, es expulsada en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra. Se encontró que usando la lente de 15 *cm*, un ángulo de 15° es suficiente para disminuir casi al mínimo el problema. Adicionalmente, se colocó un portaobjetos en el camino entre la lente y la muestra para que éste interceptara las gotas que fueran expulsadas en dirección a la lente.

En la configuración de este experimento se usaron dos espejos con máximo de reflexión en 1064 *nm*, para dirigir el haz del láser hasta la superficie de la muestra en el ángulo deseado.

La fibra óptica utilizada es un modelo compatible con espectrógrafos SpectraPro y se trata de un arreglo de 19 fibras cada una con un diámetro de 200 μm . El arreglo es circular en el extremo que capta la luz de la fuente, mientras que en el extremo que llega al espectrógrafo forma un patrón de rendija, donde las 19 fibras están alineadas.

Con la opción de muestreo repetitivo del programa WinSpec, que captura un espectro por cada pulso y lo muestra en la pantalla, se puede hacer el ajuste de la fibra óptica.

Para esto se mueve la fibra en los tres ejes y se observa en qué dirección la intensidad de las líneas aumenta. Se fija la fibra cuando la intensidad de la línea es la mayor posible, verificando además que la fibra no esté recibiendo gotas de agua debido a las salpicaduras.

En las muestras de agua de CU, dos de las líneas más intensas que se detectaron al usar un retraso $t_d = 1 \mu s$ y un tiempo de adquisición $t_w = 20 \mu s$, y que seguían estando presentes aún al aumentar en pocos microsegundos el valor de t_d , fueron las transiciones resonantes de Mg con longitudes de onda de 279.55 y 280.27 nm. La posición de la fibra óptica fue optimizada observando las variaciones en intensidad dichas líneas, con un t_w y un t_d fijos y una frecuencia del láser de 1 Hz, para tener control sobre las vibraciones.

En este dispositivo, para que la fibra óptica no fuese alcanzada por las gotas, se ubicó ésta a una distancia de 6 cm respecto al plasma, formando un ángulo de 45° respecto a la superficie de la muestra.

4.2.7. Muestras calibradas

Para calibrar el dispositivo se utilizaron muestras con concentración conocida de los siguientes elementos disueltos en agua desionizada: cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), hierro (Fe), magnesio (Mg), plomo (Pb), arsénico (As), fósforo (P) y mercurio (Hg). Para su elaboración se utilizaron disoluciones estándar con una concentración de 1000 ppm (certificación PerkinElmer). Las muestras de Cd, Cu, Cr, Fe se prepararon en concentraciones de 2, 5, 10, 25, 50, 100 y 200 ppm. El Mg se preparó en concentraciones de 4, 10, 20, 40, 80, 160, 320 ppm. Para detectar As y P se requirieron muestras calibradas con concentraciones hasta de 1000 ppm.

Las condiciones experimentales son resumidas en la Tabla 4.1.

Condiciones experimentales	y aparatos
Láser	Nd:YAG con Q- switch, Surelite III
Longitud de onda	1064 nm
Duración del pulso, tasa de repetición	5 ns, 1 Hz
Energía utilizada	70 mJ/pulso- 300 mJ/ pulso
Fibra Óptica	
No. de fibras, diámetro, longitud	19 fibras, 200 μm , 3 m
Sistema de Detección	
Espectrógrafo	Acton Research Spectra Pro 2500i
Tipo, rejilla	Czerny-Turner, 1800 líneas/mm
Cámara ICCD	
Generador de retrasos, modelo	Berkeley Nucleonics, 575-8C
Software	Winspec 32
Muestras	
elementos disueltos	Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Pb, As, P, Hg.
en agua desionizada	concentraciones de 1 a 1000 ppm

Tabla 4.1 Condiciones experimentales y aparatos utilizados

4.3. Procedimiento Experimental

4.3.1. Preparación de las muestras

Las muestras con composiciones conocidas fueron estudiadas mediante el dispositivo experimental presentado en la sección anterior. Una porción de cada una fue utilizada para establecer la relación entre la concentración de los elementos presentes y la intensidad de la señal registrada por el detector, correspondiente a las transiciones de interés.

Como se ha mencionado, se eligió la configuración experimental más simple, por lo cual se prefirió generar el plasma en la superficie del agua, evitando las salpicaduras y las vibraciones mediante el uso de un ángulo de incidencia de 15° , una lente de 15 *cm* de distancia focal, un protector de vidrio (portaobjetos) para la lente y una frecuencia de pulso de 1 *Hz*.

Por otro lado, como un método alternativo para suprimir los problemas experimentales que surgen al generar un plasma sobre el agua, se efectúa la congelación de la muestra.

A partir de una muestra de cierta composición, se hacen las mismas mediciones para

los estados líquido y sólido. Sólo con esta condición pueden compararse los resultados obtenidos en cada caso.

Cabe mencionar que para cada elemento que se desee detectar y medir, deben determinarse los parámetros temporales y energéticos óptimos.

A continuación se describe la metodología en el uso de las muestras.

4.3.1.1. Muestras líquidas

Se colocan 4 ml de líquido en el recipiente rectangular y moviendo la muestra en dirección vertical, se enfoca el láser en la superficie, la cual permanece al descubierto. Si se cubriese la muestra con algún material transparente para evitar salpicaduras, la fibra no podría captar las longitudes de onda absorbidas por el material. Recuérdese que el vidrio presenta una notable absorción en la región del ultravioleta.

4.3.1.2. Muestras sólidas

Para congelar la muestra se sumerge el mismo recipiente (portamuestras) en nitrógeno líquido durante 30 s. Se introduce un agitador para que con éste se pueda extraer la muestra congelada. Se esperan 20 s más antes de retirar el hielo del recipiente, con lo cual se evita que se fracture. Cuando ya se ha extraído el hielo, se coloca sobre uno de sus costados en la base trasladadora, de manera que el láser incida en el costado opuesto, que es una superficie plana y uniforme; esto toma alrededor de 10 s más.

Las líneas que se analizan usando la muestra congelada son las mismas que en el caso del agua. Para cada transición es preciso determinar los parámetros que permiten obtener una mayor relación S/R .

4.3.2. Mediciones

En el capítulo previo, se ha visto que al hacer incidir un pulso en la superficie de una muestra se induce la ruptura dieléctrica del material y se genera un plasma. Por tanto, una medición consiste en captar la emisión de éste para descomponerla en líneas espectrales, con una posición y una intensidad bien determinada.

Tras este proceso, “una medición” es el espectro que resulta de la acumulación o suma de cierto número de espectros, siendo obtenido cada uno a partir de un pulso. No importa pues, en estas mediciones, la magnitud absoluta de la intensidad (o número de cuentas) registrada, sino la proporción que guarda la altura de la línea respecto el ruido de fondo. Al aumentar el número de acumulaciones, se logra mejorar o depurar la relación S/R , haciendo que éste último tenga menos influencia en la medición, ya que las variaciones aleatorias de que está compuesto, tenderán a cancelarse al aumentar el número de acumulaciones.

Se ha reportado que para acumulaciones de más de 30 ó 40 pulsos la relación S/R no mejora significativamente [15]. En este trabajo se elige hacer una acumulación de 40 espectros en cada medición para mejorar la reproducibilidad del experimento.

4.3.3. Calibración

Si las condiciones de análisis permanecen fijas, será posible cuantificar un elemento minoritario en una matriz determinada, al contar con una curva de calibración para una de sus transiciones características. Como se ha visto, una curva de calibración establece la correspondencia entre la intensidad de una línea y la concentración del elemento que la produce.

Recuérdese que relación Señal- Ruido (S/R) es el cociente de la magnitud del pico de la línea de emisión entre la desviación estándar de la señal de fondo o ruido, adyacente a la línea. De manera alternativa, al definir la relación señal-ruido como $y = x/\sigma_b$ se puede reescribir la pendiente de una curva de calibración. dada por la ecuación (3.3), como sigue:

$$m = \frac{\Delta x}{\Delta c} = \frac{\sigma_b \Delta y}{\Delta c} \quad (4.1)$$

de donde,

$$m^* = \frac{m}{\sigma_b} = \frac{\Delta y}{\Delta c} \quad (4.2)$$

y finalmente, la ecuación (3.6) es equivalente a:

$$c_L = \frac{k}{m^*} \quad (4.3)$$

El límite de detección es k veces el inverso de la pendiente m^* cuando lo que se grafica en la curva de calibración es la relación señal-ruido S/R (o bien $y = x/\sigma_b$) vs. la concentración c de la muestra. En este trabajo se utilizó un valor de $k = 3$, que corresponde

a un 90 % de confiabilidad (IUPAC) :

$$c_L = \frac{3}{m^*} \quad (4.4)$$

El interés de este trabajo es determinar los límites de detección de trazas disueltas en agua mediante LIBS. Para obtener el límite de detección (LOD) más bajo para cada elemento, es necesario establecer los parámetros temporales que maximizan la relación S/R de cada transición.

Los parámetros que se requiere optimizar son:

- Ubicación y orientación de la fibra óptica
- Energía del Láser
- t_d : tiempo de retraso entre el pulso láser y el inicio de la captura de la luz
- t_w : tiempo de captura de la luz.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Mediciones

El dispositivo experimental tal como se usó en este trabajo es mostrado en la Figura 5.1.

En este experimento cada medición se obtuvo a partir del espectro de emisión de un plasma generado en la superficie de la muestra. La Figura 5.2 es una fotografía de un plasma producido en la superficie del agua; ahí puede observarse el destello brillante del cual se obtiene la información espectral.

Como se ha mencionado, para comenzar a usar el dispositivo experimental se emplearon muestras de agua de CU; las cuales sirvieron para optimizar la posición del portamuestras y determinar la cantidad de agua requerida para las mediciones.

Un espectro de la región de 200 a 450 nm, obtenido a partir de una muestra de agua de Ciudad Universitaria (CU) con una energía de 100 mJ es mostrado en la Figura 5.3. La intensidad en éste y en el resto de los espectros mostrados en este trabajo, está medida en unidades arbitrarias, que se denotan como (u.a.).

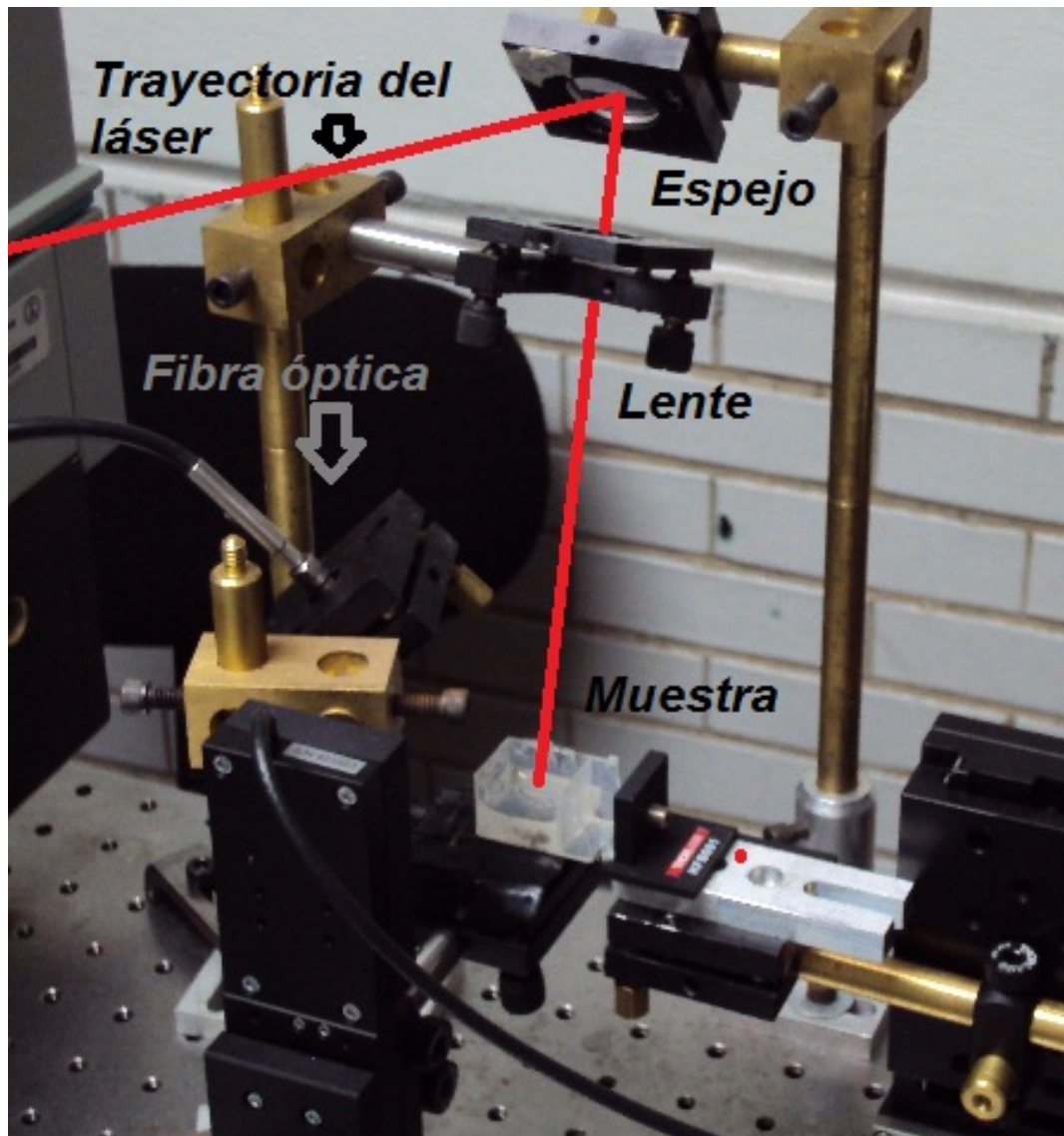


Figura 5.1:
Fotografía del dispositivo experimental utilizado para la detección de trazas disueltas en agua.

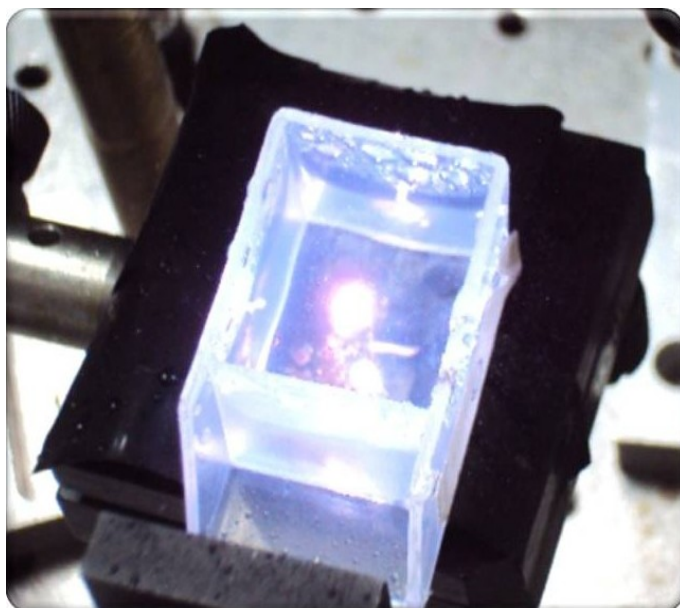


Figura 5.2:
Imagen de un plasma formado en la superficie del agua.

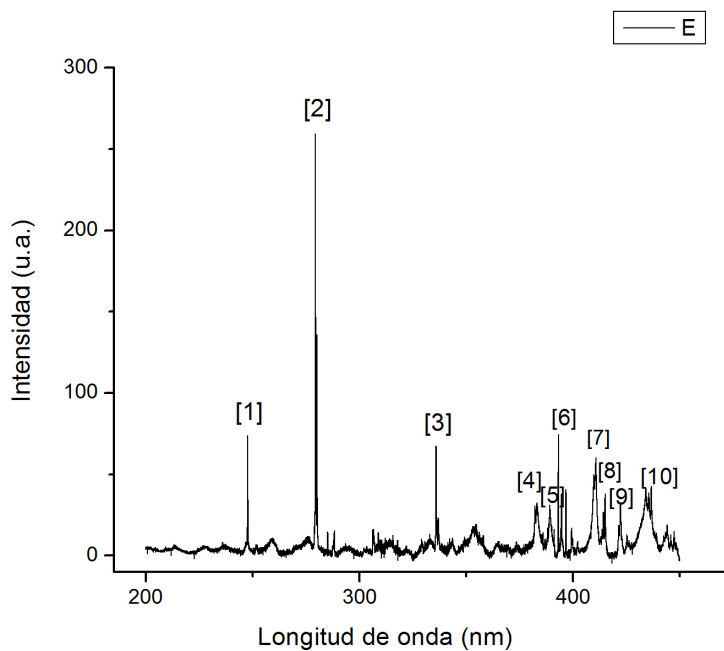


Figura 5.3:
Región del espectro centrada en 325nm de una muestra de agua de CU. Energía del láser: 100 mJ. En la tabla 5.0 se enlistan las transiciones más intensas que aparecen en la imagen.

Línea	Longitud de Onda (nm)	Especie
1	247.45	Mg II
2	279.55	Mg II
3	335.77	C III
4	382.11	Fe I
5	388.95	C III
6	393.06	Na I
7	410.62	Fe I
8	414.97	Fe I
9	422.06	Mn I
10	435.27	Fe I

Tabla 5.0. Lista de transiciones más intensas del espectro de la Figura 5.3.

Es conveniente realizar las mediciones en muestras con más de un elemento, porque en la realidad el agua no contiene uno, sino múltiples y variados componentes. Considerando que los límites de detección varían dependiendo de si los elementos se encuentran solos en la muestra o mezclados, es posible que los límites de detección sean más acertados usando este tipo de muestras.

En una serie de muestras se analizó Cu, Cr, P, Fe y en la otra Hg, Cd; el Mg, As y P fueron analizados por separado.

5.2. Identificación de especies y selección de Líneas

Para seleccionar las regiones espectrales que contienen las líneas más intensas de los elementos de interés, se realizó un barrido del espectro, principalmente en la región ultravioleta, desde los 200 nm hasta los 450 nm. Se utilizó primero una muestra de CU para probar el funcionamiento del sistema y posteriormente muestras con un solo elemento en alta concentración (mayor o igual a 200 ppm).

Utilizando una energía, un t_w y un t_d fijos, el barrido se realizó con la opción *step-and-glue* del espectrógrafo. Se hizo un registro de las líneas más intensas del espectro completo y se utilizó la base de datos electrónica del NIST¹, para verificar que se trataba de transiciones correspondientes al elemento disuelto en el agua.

Se procedió a variar t_d para constatar que las líneas seleccionadas no desaparecían

¹National Institute of Standards and Technology

rápida. Las líneas que aparecían en tiempos posteriores también se registraron y se les buscó en la base de datos.

Las líneas que en general resultaron más intensas fueron las elegidas para ser monitoreadas en las mediciones siguientes.

A partir de espectros procedentes de las distintas composiciones, fueron determinadas las transiciones más intensas, las cuales aparecen reunidas en la Tabla 5.1. Ahí se muestra la longitud de onda experimental λ_{exp} y real λ_{real} , así como la especie a la que pertenecen. Recuerdese que el grado de ionización está indicado por el número I ó II si se trata de especies neutras o una vez ionizadas respectivamente.

Especie	λ_{exp} (nm)	λ_{real} (nm)
Cd II	214.29	214.44
As I	234.65	234.98
P I	253.25	253.35
Hg I	253.56	253.65
Fe II	259.83	259.94
Cr II	267.60	267.72
Mg II	279.43	279.55
Cu I	324.62	324.75
Pb I	405.64	405.78

Tabla 5.1: Lista de transiciones seleccionadas para la detección de trazas.

Las Figuras 5.4 - 5.7 muestran las regiones espectrales donde fueron observadas algunas de las líneas más intensas de la Tabla 5.1. Los espectros corresponden a mediciones en agua con concentración de 200 o bien 160 ppm, detectados con una energía del láser de 100 mJ.

5.3. Optimización de los parámetros temporales

Como se ha señalado, la resolución temporal en la técnica de LIBS posibilita la captura de luz únicamente en los intervalos de tiempo en que la emisión del plasma contiene información útil. En los inicios de la emisión (primer microsegundo), el espectro está dominado por un continuo de radiación, pero posteriormente es posible captar las transiciones electrónicas de iones y átomos neutros.

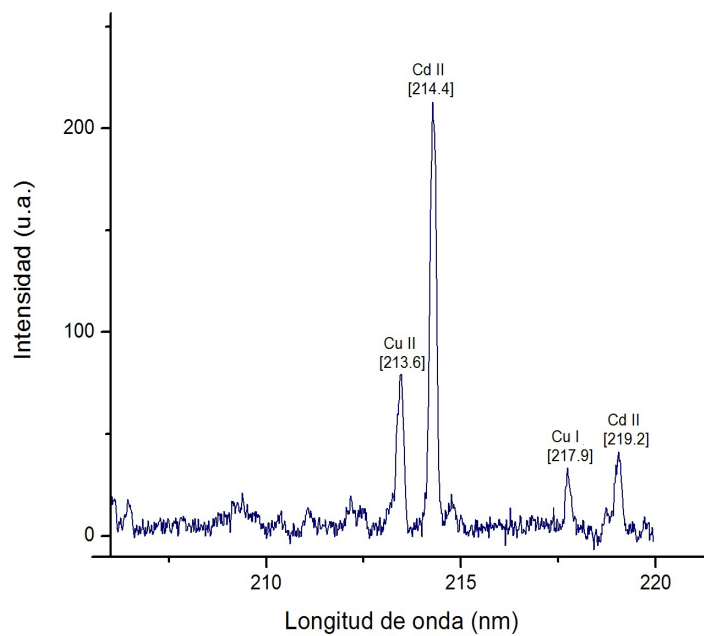


Figura 5.4:
Región del espectro centrada en 214 nm de una muestra de agua con 200 ppm de Cd y Cr. Energía del láser: 100 mJ.

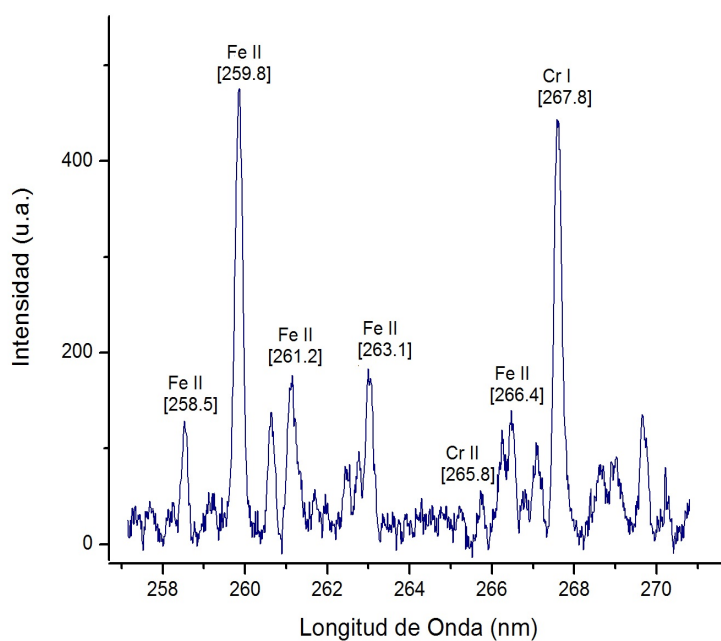


Figura 5.5:
Región del espectro centrada en 264 nm de una muestra de agua con 200 ppm de Fe y Cr. Energía del láser: 100 mJ

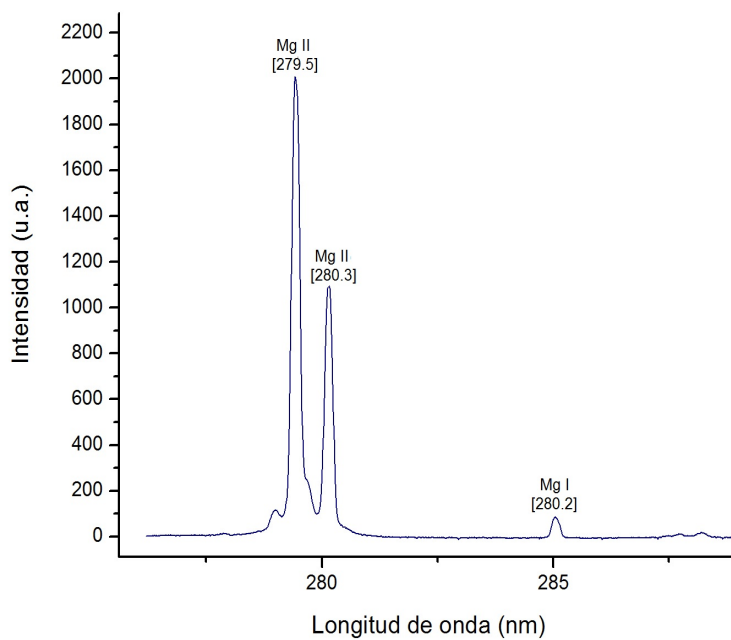


Figura 5.6:

Región del espectro centrada en 283 nm de una muestra de agua con 160 ppm de Mg. Energía del láser: 100 mJ

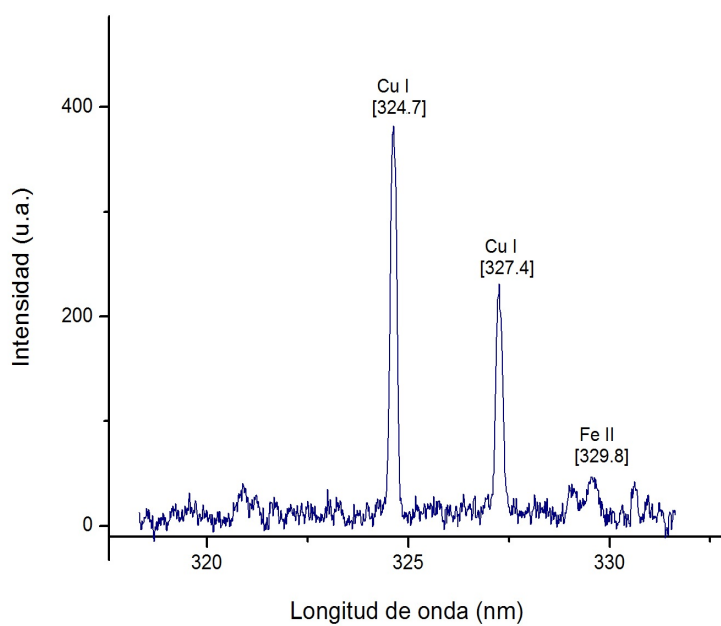


Figura 5.7:

Región del espectro centrada en 325 nm de una muestra de agua con 200 ppm de Cu. Energía del láser: 100 mJ

Los parámetros t_d y t_w son el retraso de la abertura del obturador de la cámara (*gate delay*) respecto al inicio del plasma y el tiempo de exposición o de adquisición de la luz (*gate width*). Sus valores óptimos son aquellos que maximizan la relación S/R ; es decir, que dan lugar a una línea de la mayor intensidad posible respecto al ruido de fondo. Ambos parámetros son controlados con el generador de retrasos.

Para identificar los intervalos en que las transiciones de interés son observables y tienen mayor intensidad, se hizo la optimización de los parámetros t_d y t_w para muestras con uno o varios elementos disueltos en la misma concentración.

Para establecer el retraso t_d óptimo para una transición, se adquirió una secuencia de espectros de la región circundante a la línea de emisión. Cada adquisición de esta secuencia fue iniciada con distinto t_d para registrar la intensidad de la línea en función de este parámetro.

La evolución característica de la intensidad de una línea de emisión, está ejemplificada con una secuencia de espectros en la Figura 5.8. Para estas mediciones, se utilizó una muestra de un solo elemento con concentración de 320 ppm y una energía del láser de 100 mJ. La variación del retraso t_d entre un espectro y otro fue de 100, 500 ns ó 1 μ s y el tiempo de adquisición t_w fue de 100 ns.

En la Figura 5.9 se representa como función del tiempo, a la relación S/R de la línea en 279.6 nm de Mg II. Los datos de la serie “agua” se obtuvieron de los espectros mostrados en la Figura 5.8. Asimismo, los datos de la serie “hielo” se obtuvieron de una serie análoga de espectros.

Como se observa en la gráfica, para dicha transición, el mayor valor de la relación S/R se alcanza a entre 500 nm y 1 μ s de vida del plasma. En la secuencia de espectros de la Figura 5.8 también se aprecia que el máximo de intensidad para esta transición es alcanzado en ese intervalo de tiempo. Análogamente, se determinaron los valores óptimos de t_d para las transiciones (tabla 5.1) de los elementos restantes.

Por otro lado, en la Figura 5.8 que se considera resuelta en tiempo, puede verse cuánto tiempo dura la emisión; este tiempo es el que conviene establecer como tiempo de exposición t_w .

Con estos criterios se establecieron los valores más adecuados de t_d y t_w para identi-

100mJ 320 PPM

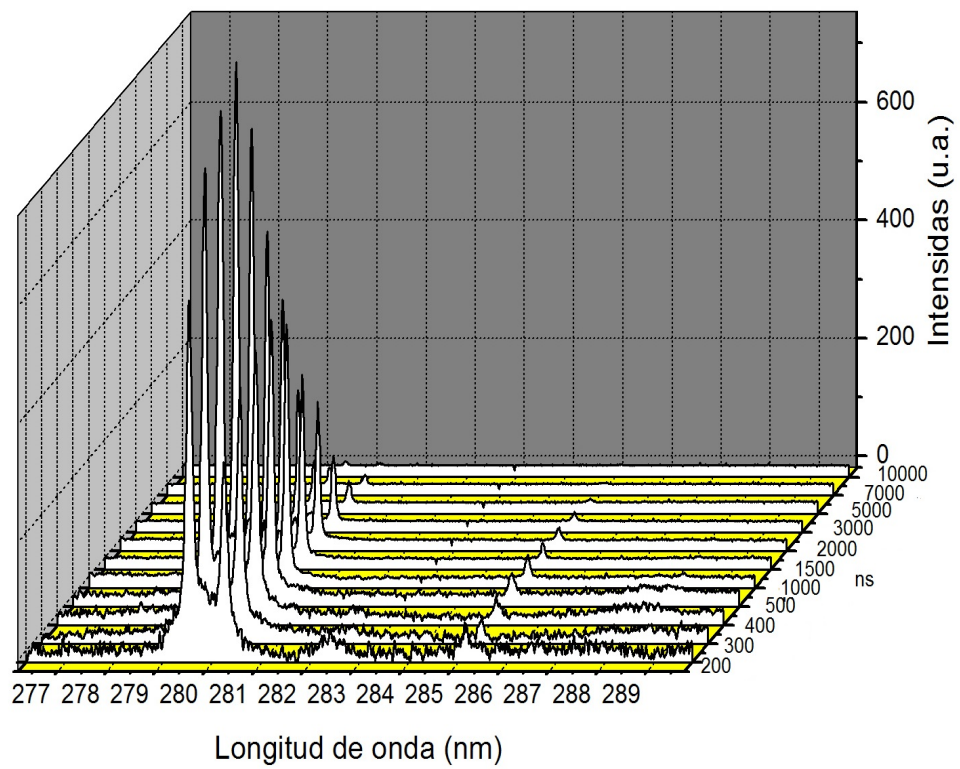


Figura 5.8:
Evolución temporal de la línea en 279.6 nm de Mg.

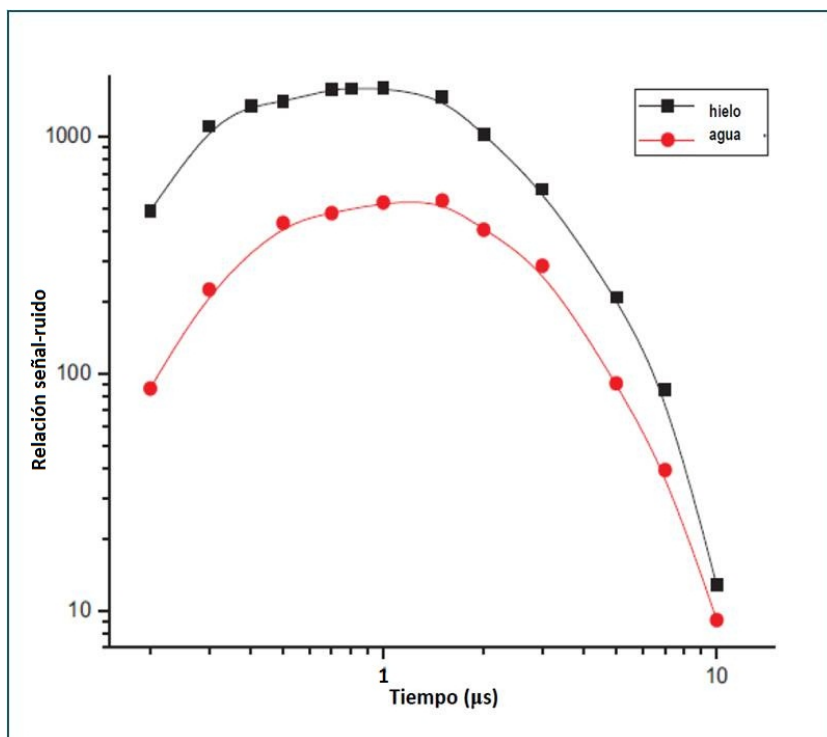


Figura 5.9: Evolución temporal de la relación S/R para la línea en 279.6 nm de Mg.

ficar trazas de algunos elementos específicos en agua mediante LIBS. En la tabla 5.2 se reportan dichos valores.

Elemento	$t_d(\mu s)$	$t_w(\mu s)$
Cd II	0.5	15
As I	6	10
P I	2	20
Hg I	8	20
Fe II	0.5	15
Cr II	0.5	15
Mg II	0.5	15
Cu I	1	15
Pb I	1.5	20

Tabla 5.2: Parámetros temporales óptimos para LIBS en agua y hielo.

Puede notarse en la Tabla 5.2, que para las especies ionizadas los valores de t_d son menores que para las neutras. Esto se debe a que las transiciones iónicas se producen en los instantes tempranos del plasma, mientras que las transiciones atómicas son tardías y pueden aparecer varios microsegundos después del inicio de éste, una vez que ha ocurrido

la recombinación.

5.4. Optimización de la energía

Los valores de energía utilizados para realizar las mediciones fueron 100 *mJ*, 200 *mJ* y 300 *mJ*. La energía, como se ha explicado, se regula con el *Q-Switch* del láser, estableciendo el retraso del disparo de éste respecto a la lámpara.

Se hicieron mediciones para cada valor de energía y se seleccionó como óptimo (o al menos 'adecuado') al que contribuyó a incrementar la relación S/R para todas las concentraciones. La Figura 5.10 muestra cómo diferentes energías del láser repercuten en las mediciones en función de la concentración de las muestras.

Se observa que con una energía de 200 mJ existe una relación regular entre la concentración de la muestra y la intensidad de la emisión. Por lo que puede decirse que esta energía es más conveniente para realizar las mediciones y la calibración para este elemento.

5.5. Diferencias entre la emisión en agua en estado líquido y sólido

Los espectros de emisión del plasma producido en hielo, mostraron picos de mayor magnitud que sus equivalentes en agua. Esta discrepancia se verificó en todas las mediciones que fueron realizadas bajo las mismas condiciones experimentales, usando una misma muestra en fase sólida y líquida. Los espectros de la Figura 5.11 son un ejemplo de este comportamiento. Puede verse claramente, al comparar ambos espectros, que la diferencia en intensidad de una misma línea es de al menos un orden de magnitud. También se observa que algunas transiciones sólo aparecen en el caso del hielo.

Evidentemente, este aumento en la sensibilidad de detección cumple la expectativa de que la congelación de la muestra en una implementación conveniente, ya que la complicación adicional del experimento es mínima y la mejoría en los resultados es muy significativa.

Cabe mencionar que en el caso de las mediciones en hielo, la señal muestra notables discrepancias si el estado de congelación de la muestra es distinto. Estas diferencias se deben seguramente al rápido incremento de la temperatura que sufre la muestra, una vez

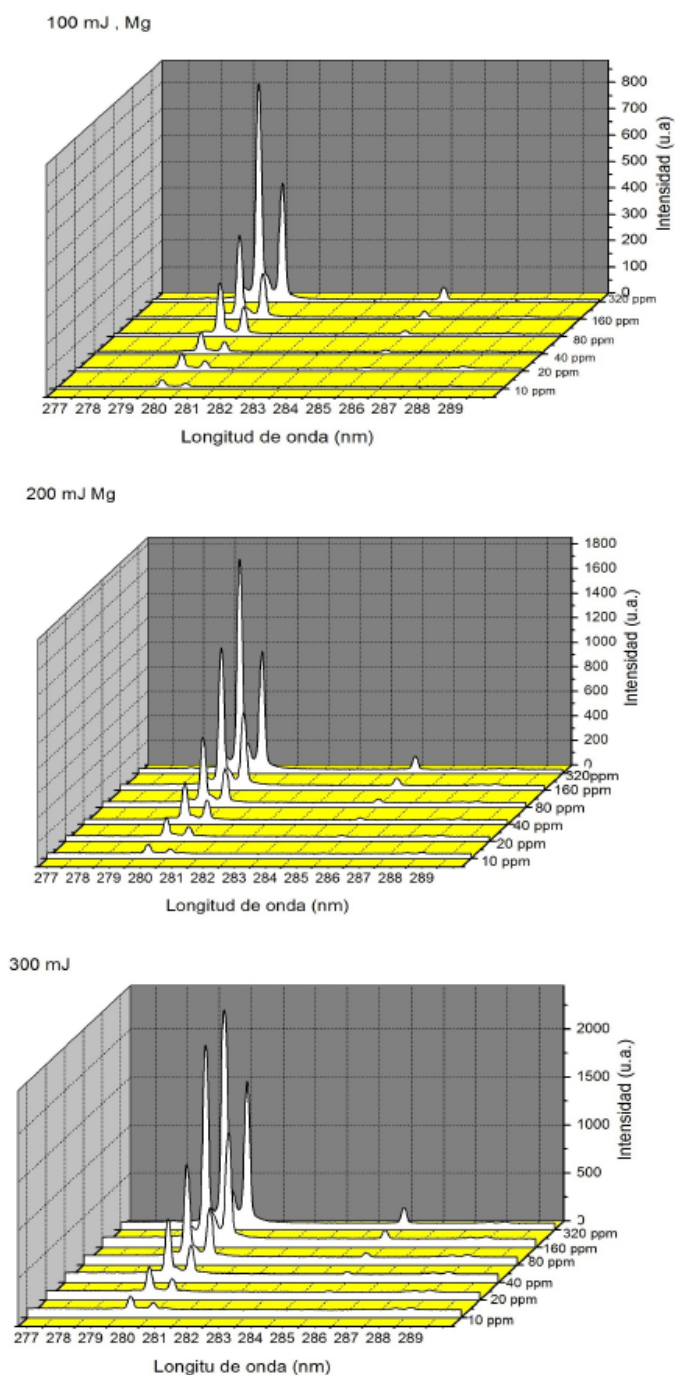


Figura 5.10:
Espectros de emisión obtenidos con concentraciones entre 10 y 320 ppm y energías de 100, 200 y 300 mJ.

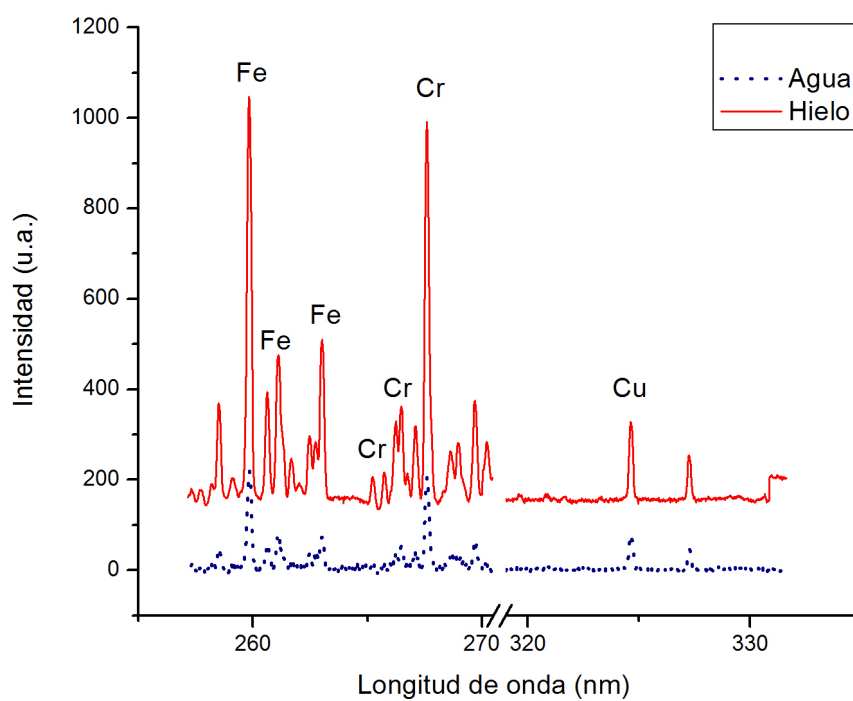


Figura 5.11:

Espectros de emisión obtenidos a partir de un plasma generado en una muestra de agua y hielo de la misma composición. Al espectro de Hielo se le ha añadido un fondo constante para hacer posible la comparación.

que entra en contacto con el ambiente. Al variar la temperatura, la dureza o solidez de la superficie también es distinta, lo que produce distintos efectos de matriz. Por este motivo es recomendable cuidar que la cantidad de nitrógeno utilizado para la congelación sea constante y que los tiempos de manipulación de la muestra también lo sean.

Es recomendable medir la temperatura instantánea de la muestra con algún sensor de temperatura electrónico, en especial si el experimento es efectuado fuera del laboratorio o en condiciones variables de temperatura exterior. En este caso los experimentos fueron realizados dentro del laboratorio donde la temperatura era de 22° C y la temperatura del hielo determinada con un termopar, al realizar las mediciones según las especificaciones de la Sección 4.3, era de -10° C.

En las secciones siguientes se exhiben los resultados del análisis aplicado a las líneas de emisión con fines cuantitativos. Se determinará en qué medida mejora la relación señal ruido y en consecuencia los límites de detección para cada elemento estudiado. Por otro lado, se deberán buscar las causas de dicho incremento en la señal cuando la matriz acuosa se encuentra en estado sólido.

5.6. Curvas de calibración y límites de detección

El análisis cuantitativo en LIBS está basado principalmente en la construcción de curvas de calibración. Como se ha mencionado previamente, la calibración se realiza a partir de muestras estándar, cuya concentración ha sido certificada por algún procedimiento analítico altamente confiable.

Para que las curvas de calibración sean útiles, las muestras deben ser lo más parecidas posible a las muestras que se quiere analizar. Sólo de esta manera se pueden minimizar los efectos de matriz.

A partir de las muestras de concentración conocida se construyeron las curvas de calibración para los elementos que fueron estudiados. Cada punto experimental que se observa en las curvas fue obtenido a partir de la acumulación de los espectros correspondientes a 40 pulsos láser. Como se ha explicado antes, esto se hace para mejorar la repetibilidad del experimento, ya que se logran cancelar las variaciones de la señal entre un pulso y otro.

Se grafica la relación S/R como función de la concentración en mg/l , proporción equivalente a 1 ppm. Por tanto, el límite de detección se obtiene de manera inmediata a partir

de la pendiente m^* de la recta ajustada a los puntos experimentales.

$$c_L = \frac{3}{m^*} \quad (5.1)$$

Como ejemplo se exhiben las curvas de calibración para esta técnica aplicada a la detección de Cd, Fe, Cr y Mg en agua (Fig. 5.12-5.14). En todas las gráficas se observa cómo la pendiente de la curva de calibración de las mediciones realizadas en hielo es mayor que la de las mediciones hechas en muestras líquidas. El hecho de que la sensibilidad de la técnica aumenta al congelar la muestra era patente desde la adquisición de los espectros, pero como ya se mencionó, falta determinar en qué medida la sensibilidad mejora.

Los espectros obtenidos para bajas concentraciones muestran un alto nivel de ruido, mientras que las concentraciones más altas tienen una señal más intensa en comparación con el ruido de fondo; por otro lado, para concentraciones aún más elevadas, suele observarse que la relación S/R ya no mejora. Sabiendo que la linealidad en las curvas de calibración sólo se obtiene en una región, se desecharon algunos puntos obtenidos a partir de las muestras con concentración elevada o muy baja.

Como puede notarse en la curva correspondiente al Fe en hielo (Figura 5.13), no aparece el punto que corresponde a la concentración de 200 ppm; en este caso particular, no se tomó en cuenta esa medición porque el valor de S/R resultó muy cercano al obtenido para 100 ppm. En el resto de los casos se obtuvo una marcada tendencia lineal de los puntos, por lo que se obtuvieron ajustes con un coeficiente de regresión lineal R mayor a 0.99. A lo más se desechó un punto de la concentración más alta o más baja.

A partir de la pendiente de las curvas de calibración se determinaron los límites de detección de los 10 elementos estudiados, tal como lo indica la ecuación (5.1). Estos valores se refieren a la más baja concentración que puede ser detectada mediante la técnica de LIBS aplicada en agua, con la generación de un plasma en la superficie de la muestra en estado líquido y sólido.

La Tabla 5. 3 contiene los resultados del análisis cuantitativo. La segunda y la tercera columna muestran los límites de detección obtenidos con esta técnica tanto en agua como en hielo.

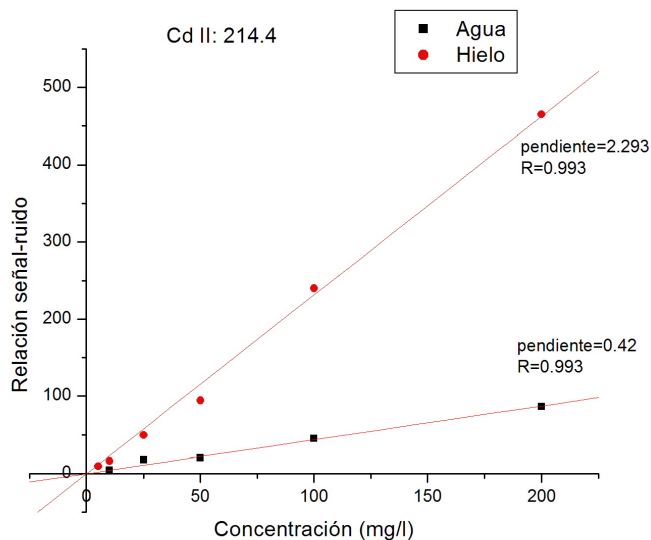
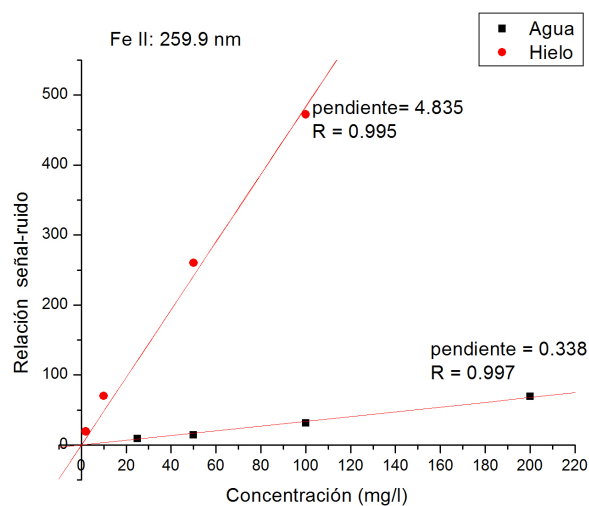


Figura 5.12:
Curvas de calibración de S/R vs. concentración para la línea en 214.4 nm de Cd II en agua y hielo en la región lineal



300 mJ

Figura 5.13:
Curvas de calibración de S/R vs. concentración para la línea en 259.9 nm de Fe II en agua y hielo en la región lineal

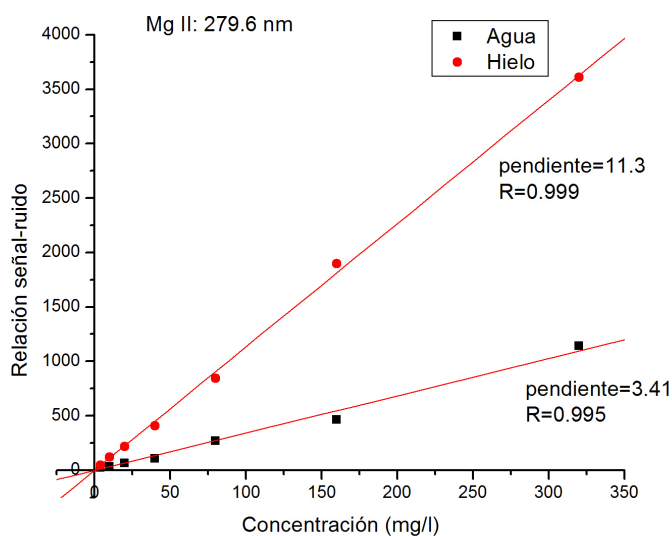


Figura 5.14:

Curvas de calibración de S/R vs. concentración para la línea en 279.6 nm de Mg II en agua y hielo en la región lineal.

Elemento	$LOD_{AGUA}(ppm)$	$LOD_{HIELO}(ppm)$	LOD H_2O /otros trabajos
Cd II	7.1	1.3	500[55]; 4[28]
As I	112.1	19.7	
P I	79.3	6.7	13[59];
Hg I	21.4	3.7	10[45]; 85[46]
Fe II	8.9	0.6	30[24]; 0.6[47]
Cr II	10.5	1.4	1[28]; 39[48]
Mg II	0.9	0.3	1[24]; 3[49]
Cu I	9.6	2.3	.034[28]; 50[50]
Pb I	12.5	1.3	12.5[43]; 1.1[28]

Tabla 5.3: Límites de detección mediante LIBS de trazas de elementos en agua y hielo.

Los límites de detección de los elementos analizados mejoran entre 3 y 14 veces al realizar el experimento en hielo, en comparación con los obtenidos para la medición en agua. En la mayoría de los casos, aplicando LIBS en hielo, se obtienen límites de detección menores que los obtenidos aplicando la técnica con otras variaciones experimentales. No se encontraron referencias acerca de As analizado en agua mediante LIBS.

Como se observa en la Tabla 5.3, la técnica que consiste en el uso de una membrana de intercambio iónico [28] supera los valores obtenidos en este trabajo; sin embargo, se requiere preparar la muestra durante varias horas o días. El uso de nitrógeno en cambio, permite preparar las muestras en menos de un minuto. También puede usarse en aplicaciones *in situ*; ya que si es transportado en termo Dewar puede permanecer en estado líquido hasta 24 horas sin pérdidas considerables por evaporación.

5.7. Estudio del plasma

5.7.1. Ajuste Lorentziano de las líneas

Se ha dicho previamente que la emisividad de una línea espectral se obtiene calculando el área bajo la curva descrita por la misma. El ajuste de un perfil de línea lorentziano, está dado por la ecuación (5.2)

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_0)^2 + w^2} \quad (5.2)$$

Donde w : *FWHM*; A :área, x_0 :coordenada del pico; y_0 : línea base de la función.

En este trabajo se utilizó el programa Origin 7.0 para hacer un ajuste lorentziano de las picos de intensidad y calcular dichos parámetros, asumiendo que pueden despreciarse las discrepancias respecto a este tipo de perfil en los extremos de la curva.

Antes de efectuar el ajuste, debieron considerarse algunos detalles acerca de los espectros.

La Figura 5.15 muestra el espectro de una región donde están presentes transiciones de Fe II y Cr II. Ahí se observan picos y una señal de ruido, pero también es claro que todo el espectro está 'montado' sobre una señal continua de fondo que es casi constante en todo el espectro. A esta señal se le denomina *línea base* y es un desplazamiento del espectro en la dirección vertical. Para que esto no afecte el procesamiento de las mediciones, lo primero que debe hacerse es restar este continuo. En la Figura 5.15 se muestra la señal original (línea punteada) y la señal después de restar el fondo (línea continua). Esta última es el espectro que se emplea para obtener la información de las líneas de emisión.

También se usó el programa Origin 7.0 para hacer el restado del fondo.

Como se indicó en el Capítulo 2, a partir de un ajuste lorentziano de la línea y los

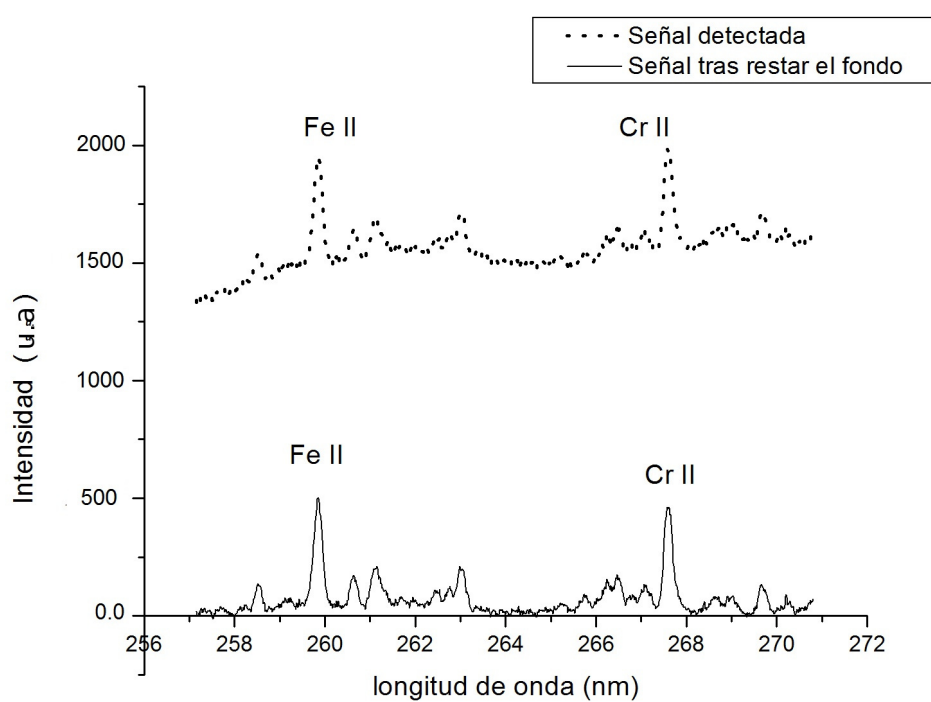


Figura 5.15:

Espectro original (línea punteada) y espectro después de restar el fondo (línea continua). A partir de este último se obtiene la información de las líneas espectrales.

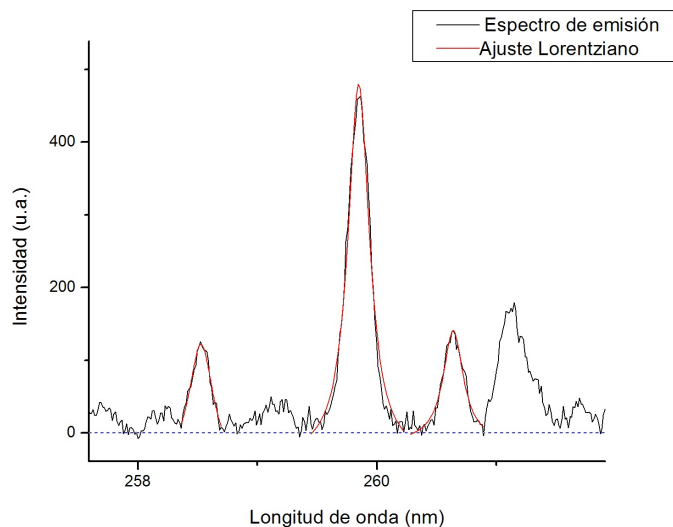


Figura 5.16:

Ajuste Lorentziano de tres líneas espectrales de Fe, realizado por separado.

parámetros que éste proporciona, se puede calcular, como más adelante se verá, la temperatura y densidad electrónica del plasma.

El programa Origin calcula las funciones lorentzianas que se ajustan a cada una de las líneas traslapadas. Cabe mencionar que en el caso de querer ajustar varias líneas en una misma región, debe evaluarse si el ajuste es más satisfactorio al calcular una función para cada línea de manera individual (Figura 5.16) o bien al considerar las líneas como una suma de funciones lorentzianas (Figura 5.17).

En la Figura 5.17 puede notarse que las funciones ajustadas, en efecto corresponden a los perfiles de la línea de emisión, ya que la suma de los perfiles de las cuatro líneas se ajusta por completo a la señal medida.

5.7.2. Cálculo de la temperatura y densidad electrónica

Para explicar las posibles causas de la mejora en la intensidad de la emisión al producir el plasma en hielo, se determinó la temperatura y la densidad electrónica, asumiendo que se cumple la condición de delgadez óptica del plasma.

Como se ha descrito en las secciones introductorias, una gráfica de Saha-Boltzmann se construye a partir de varias líneas atómicas y iónicas del mismo elemento, y las energías de los niveles involucrados. Los grados de ionización deben ser consecutivos, pero hay que

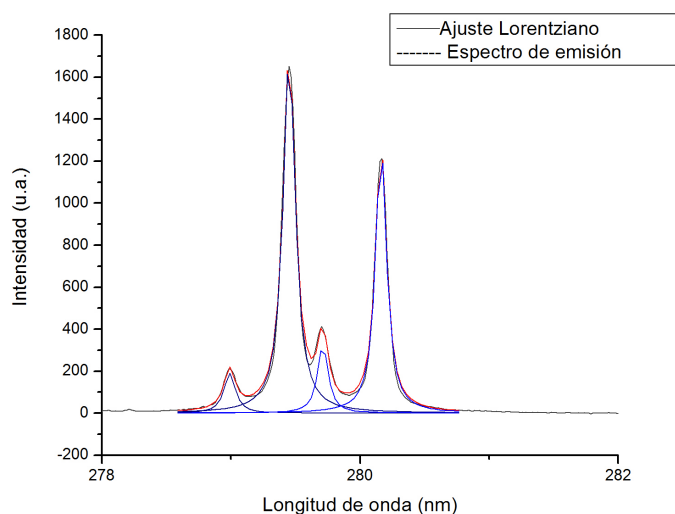


Figura 5.17:

Ajuste Lorentziano de cuatro líneas espectrales de Mg que se encuentran parcialmente traslapadas.

recordar que en este caso sólo se consideran átomos neutros (I) y una vez ionizados (II), por lo cual esta condición se satisface. Entonces, para varias líneas (tipo I y II) se grafica el lado izquierdo de la ecuación (2.61) como función de la energía del nivel superior de la transición y se obtiene una línea cuya pendiente es inversamente proporcional a la temperatura electrónica. Nótese que el lado izquierdo de la ecuación requiere los parámetros $A_{ij}^z (s^{-1})$, g_{ij}^z , $\varepsilon_{ij}^z (\frac{W_s}{m^3 r})$ que son la probabilidad de transición, la degeneración del nivel de energía y la intensidad o área (emisividad total espectralmente integrada) ($\frac{W_s}{m^3 r}$) de la línea, respectivamente. Dada una transición, tanto A_{ij}^z como g_{ij}^z pueden consultarse en la base de datos del NIST.

La ecuación (2.61) que fue deducida anteriormente a partir de las ecuaciones de Boltzmann y Saha, se puede escribir como:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^{II} \lambda_{ij}}{A_{ji}^{II} g_j^{II}} \right) - \ln \left(\frac{\varepsilon_{nm}^I \lambda_{nm}}{A_{nm}^I g_n^I} \right) = \ln \left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right) - \frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_j^{II} - E_n^I)}{kT} \quad (5.3)$$

En esta ecuación, E_{ion} es el potencial de ionización del estado neutro y ΔE_{ion} es la corrección al potencial de ionización para interacciones en el plasma; las cuales son debidas a la tendencia de los electrones y iones de ser rodeados por partículas de carga opuesta.

La ecuación (5.3) es similar a la ecuación de Boltzmann, pero incorpora la densidad electrónica y un factor $T^{3/2}$ el cual cuenta para el peso estadístico de los electrones libres

[52]. Esta ecuación muestra cómo graficar líneas tanto de estados neutros como iónicos en la misma gráfica tipo Boltzmann.

Para átomos neutros, las correcciones no tienen efecto y cumplen la ecuación de las gráficas de Boltzmann [34]:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{nm}^I \lambda_{nm}}{A_{nm}^I g_n^I} \right) = -\frac{E_n^I}{kT} + \ln \left(\frac{hcN^I}{Q^I(T)} \right) \quad (5.4)$$

Por otro lado, sustituyendo la ecuación (5.4) en (5.3) se encuentra que para los iones se podrá usar:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^{II} \lambda_{ij}}{A_{ji}^{II} g_j^{II}} \right) = \ln \left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right) - \frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_j^{II})}{kT} + \ln \left(\frac{hcN^I}{Q^I(T)} \right) \quad (5.5)$$

Para graficar juntas las ecuaciones para neutros y iones se hace una modificación a las abscisas y ordenadas de los puntos que corresponden a iones. Las abscisas tendrán los valores de energía iónicos pero modificados por una corrección:

$$E^{II*} = E^{II} + E_{ion} - \Delta E_{ion} \quad (5.6)$$

La corrección a la energía de ionización ΔE_{ion} , puede consultarse en el texto de H. Griem [54].

Las ordenadas por otro lado serán:

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^{II} \lambda_{ij}}{A_{ji}^{II} g_j^{II}} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_{ji}^{II} \lambda_{ij}}{A_{ji}^{II} g_j^{II}} \right) - \ln \left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right) \quad (5.7)$$

Puede verse que a los datos que se van a ajustar, se les ha restado un término que contiene al parámetro desconocido T . Pese a esto, en la ecuación (5.5) puede verse que la dependencia de la temperatura está prominentemente en el término que contiene a $\frac{1}{T}$, ya que éste varía más rápido que $\ln(T^{3/2})$. Por tanto, la temperatura puede ser determinada mediante una aproximación iterativa, suponiendo un valor inicial de temperatura.

La densidad electrónica se obtiene a partir de las mediciones del ensanchamiento de las líneas de emisión. Como se ha visto, existen varios mecanismos que pueden ocurrir en la pluma de ablación láser. El ensanchamiento Doppler, resultado del movimiento de los átomos, el ensanchamiento Stark debido a colisiones con especies cargadas y el ensanchamiento por resonancia que proviene de las colisiones entre especies neutras, además del ensanchamiento de van der Waals.

De estos efectos, el que más contribuye al ensanchamiento es el efecto Stark, el cual está relacionado con la densidad electrónica y se puede conocer mediante un ajuste lorentziano de la línea [53].

El ancho de la línea $\Delta\lambda_{obs}$, determinado mediante el ajuste lorentziano, es corregido al restar la contribución del ensanchamiento instrumental $\Delta\lambda_{inst}$ (cuyo perfil es también lorentziano), obteniendo así el valor del ensanchamiento real.

Entonces, considerando que el ensanchamiento proviene en particular del efecto Stark, habiendo restado el ensanchamiento instrumental, esta contribución se determina como:

$$\Delta\lambda_{Stark} = \Delta\lambda_{obs} - \Delta\lambda_{inst}$$

En este trabajo, el valor de $\Delta\lambda_{inst}$ fue medido con la emisión de una lámpara espectral de Hg/Ar, encontrando que es de .06nm.

Para comprobar que el ensanchamiento Stark es el dominante, se hace un estudio comparativo entre éste y los otras posibles contribuciones, es decir el ensanchamiento Doppler y el resto de los ensanchamientos por presión.

Para estos cálculos se usa la misma línea que sirvió para determinar la densidad electrónica; es decir, la línea resonante de Mg I centrada en 285.21 nm. Una ecuación útil para calcular el efecto Doppler en términos de la longitud de onda es la siguiente [37]:

$$\Delta\lambda_D \simeq 7.1628 \times 10^{-9} \lambda \sqrt{\frac{T}{m}} \quad (5.8)$$

donde $\Delta\lambda_D$ y λ está medida en nm, T en Kelvin y m es la masa atómica.

El ensanchamiento natural puede calcularse a partir de la ecuación (2.17), considerando que

$$\begin{aligned}
|\nu_{1/2} - \nu_0| &= c \left| \frac{1}{\lambda_{1/2}} - \frac{1}{\lambda_0} \right| \\
&= \frac{c}{\lambda_{1/2}\lambda_0} |\lambda_0 - \lambda_{1/2}| \\
&= \frac{c}{\lambda_{1/2}\lambda_0} \frac{\Delta\lambda_N}{2}
\end{aligned}$$

por lo cual:

$$\Delta\lambda_N = \frac{A_{mn}}{2\pi c} \lambda_0 \lambda_{1/2} \quad (5.9)$$

Donde c es la velocidad de la luz, A_{mn} es la probabilidad de transición, λ_0 es la longitud de onda central, $\lambda_{1/2}$ es la longitud de onda en el extremo de la línea. Puesto que para las transiciones consideradas para estos cálculos tienen longitudes de onda λ_0 de alrededor de 200 nm y $\lambda_{1/2}$ es a lo más 1 nm mayor que λ_0 , el producto $\lambda_0 \lambda_{1/2}$ es del orden de 200^2 nm^2 .

El ensanchamiento por resonancia se calcula usando una transición que involucre el estado base. La intensidad de oscilador para esta transición es $f_{0n} = 1.8$ y N_0 la densidad molar del plasma se estima haciendo la aproximación de gas ideal por lo que $N_0 = N/V = p/kT$ resulta ser del orden 10^{23} m^{-3} .

El ensanchamiento por resonancia se calcula con la ecuación presentada anteriormente:

$$\Delta\lambda_R \simeq 0.368 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{g_0}{g_n}} f_{0n} N_0 \lambda^3 [\text{nm}] \quad (5.10)$$

Los pesos estadísticos del nivel superior y del estado base son respectivamente g_n y g_0 .

El ensanchamiento debido a la fuerza de van der Waals que actúa entre dos átomos o moléculas, se puede estimar mediante la ecuación (5.11):

$$\Delta\lambda_V \simeq 5.9569 \times 10^{-30} N_0 T^{3/10} [\text{nm}] \quad (5.11)$$

Los resultados de los cálculos de estos 5 tipos de ensanchamiento se exhiben en la tabla 5.4.

Transición	T(K)	$\Delta\lambda_N$ (nm)	$\Delta\lambda_D$ (nm)	$\Delta\lambda_R$ (nm)	$\Delta\lambda_V$ (nm)	$\Delta\lambda_S$ (nm)
Mg I (285.21 nm)	14000	1.047×10^{-5}	4.91×10^{-3}	8.87×10^{-5}	1.04×10^{-5}	0.16
Mg I (285.21 nm)	9500	1.047×10^{-5}	4.03×10^{-3}	8.87×10^{-5}	$.93 \times 10^{-5}$.04

Tabla 5.4 Contribuciones al ensanchamiento de una línea de Mg II [285.21 nm] para las temperaturas mayor y menor a las cuales está transición es visible.

Puede verse que la mayor de las contribuciones es debida al efecto Stark por varios órdenes de magnitud.

Los ensanchamientos con perfil de línea lorentziano son $\Delta\lambda_N$, $\Delta\lambda_R$, $\Delta\lambda_V$ y $\Delta\lambda_S$, que una vez sumados dan como resultado un perfil lorentziano total con un ancho dado por:

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_N + \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_V + \Delta\lambda_S$$

Por lo cual a una temperatura de 14000 K, se obtiene $\Delta\lambda_L = 0.1674 \text{ nm}$ y para 9500 K, $\Delta\lambda_L = 0.0458 \text{ nm}$.

El ensanchamiento Doppler tiene perfil gaussiano y como puede notarse en la Tabla 5.4, es al menos un orden de magnitud menor que el ensanchamiento de tipo lorentziano. Por otro esta razón, es conveniente tratar al perfil de la línea como lorentziano.

Como se vio en la Sección 2.5 el ensanchamiento por efecto Stark de las líneas, $\Delta\lambda_{Stark}$, está relacionado con la densidad electrónica n_e por la ecuación (2.63), de donde se despeja esta última:

$$n_e = 10^{16} \Delta\lambda_{Stark} / (2w_e) \quad (5.12)$$

Aquí w_e es el parámetro de impacto electrónico.

Dado que w_e depende de la temperatura del plasma, tanto T_e como n_e son determinados simultáneamente. No obstante, los valores de w_e no son calculados analíticamente, sino que sus valores se encuentran tabulados para distintos rangos de temperatura, lo cual es aceptable en vista de que la dependencia de T no es muy drástica [54].

Inicialmente se propone un valor de la temperatura para calcular la densidad electrónica n_e y elaborar una gráfica de Saha-Boltzmann. Luego, de la pendiente del ajuste lineal que se hace en esta gráfica, se despeja una nueva temperatura, la cual a su vez es usada para elaborar una nueva gráfica. Con este proceso iterativo en pocos pasos se obtiene que

la temperatura converge hacia un valor, el cual es T_e la temperatura electrónica del plasma.

Aplicando este método se calculó la densidad y la temperatura electrónica del plasma para diferentes tiempos de vida del mismo.

Para estos cálculos se utilizaron transiciones atómicas e iónicas de Mg. Se eligió este grupo de líneas por su cercanía espectral, ya que ésta asegura que la respuesta del detector tenga el mismo comportamiento para todas las líneas de interés. En la tabla 5.5 se muestran los parámetros de éstas, incluyendo λ : longitud de onda, A_{ji} : probabilidad de transición, g_j : degeneración del nivel superior y E_j : energía del nivel superior.

Especie	$\lambda(nm)$	g_j	$A_{ji}(10^8 s^{-1})$	$E_j(eV)$
Mg I	277.67	5	1.32	7.18
Mg I	277.98	5	4.09	7.18
Mg I	285.21	3	4.91	4.35
Mg II	279.08	4	4.01	8.87
Mg II	279.55	4	2.60	4.43
Mg II	279.8	6	4.79	8.87
Mg II	280.27	2	2.57	4.42

Tabla 5.5. Parámetros espectroscópicos de las transiciones más intensas del Mg.

λ : longitud de onda, A_{ji} : probabilidad de transición, g_j : degeneración del nivel superior,

σ_j : número de onda, E_j : energía del nivel superior.

El parámetro de impacto electrónico w_e de una línea espectral depende de la temperatura. En este caso, para calcular la densidad electrónica se usaron las mediciones del ensanchamiento $\Delta\lambda_{obs}$ de la línea en 285.21 nm. Para esta transición en particular, los valores de w_e están dados por [55] :

Temperatura (K)	$w_e(10^{-3}\text{Å})$
2500	0.537
5000	0.63
10000	0.718
20000	0.804
40000	0.876

Tabla 5.6 Dependencia del parámetro de impacto electrónico

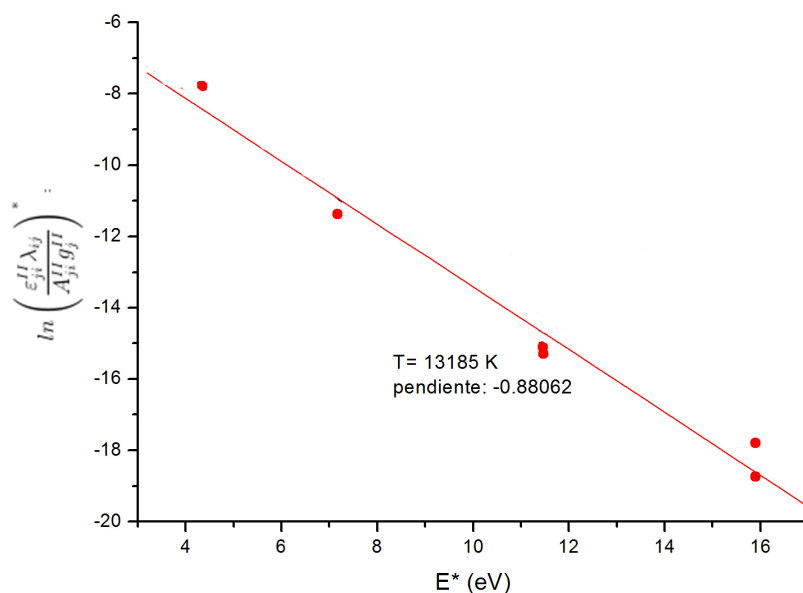


Figura 5.18:

Gráfica de Saha-Boltzmann para las transiciones de Mg I y Mg II, obtenido a partir de espectros capturados 500 ns después del inicio del plasma. Sólo se muestra el gráfico final para el cual la temperatura tiende a un valor constante.

con la temperatura, para la línea en 285.21 nm de Mg II.

Los plasmas típicos de LIBS se encuentran a temperaturas entre 10000 y 20000 K, por lo cual para el primer cálculo de la densidad electrónica, se usará el valor de w_e que corresponde a una temperatura de 10000 K.

Al sustituir w_e y $\Delta\lambda_{strak}$ en la ecuación (5.12) se obtiene un valor de la densidad electrónica que a su vez es introducido en (??) y (5.7) para la construcción de un gráfico de Saha- Boltzmann.

La Figura 5.18 es un ejemplo de una gráfica de Saha- Boltzmann de la cual se obtiene la temperatura del plasma. Los valores de las áreas requeridos en la ecuación (5.7) para la construcción de esta gráfica, corresponden a las mediciones hechas con retraso de 500 ns. Los otros parámetros se encuentran en la Tabla 5.5.

Para calcular la temperatura correspondiente a otros retrasos se calculó la densidad y se elaboraron gráficas análogas. El procedimiento se realizó en el caso de agua y hielo

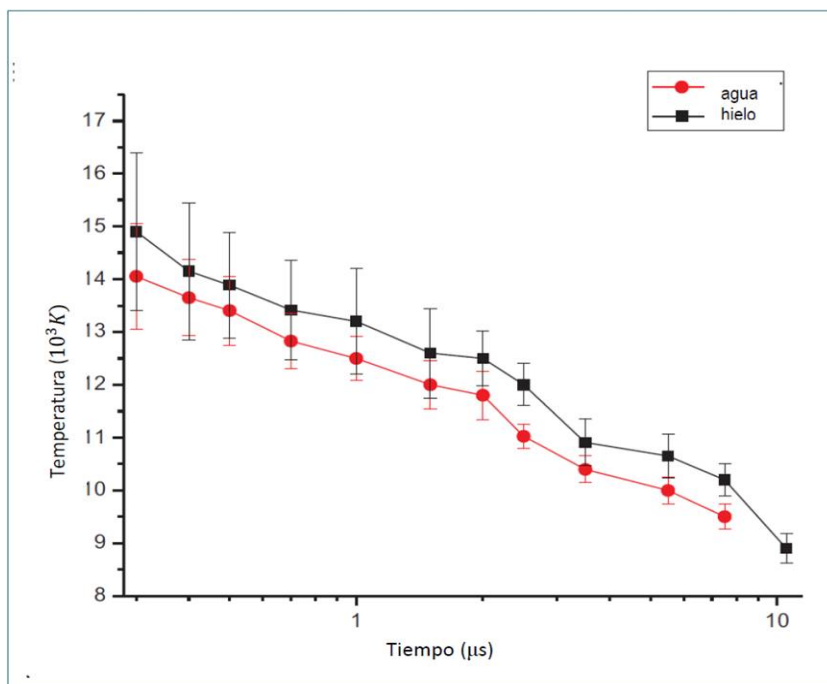


Figura 5.19:

Evolución temporal de la temperatura electrónica del plasma en agua y hielo para una energía de 100 mJ.

para comparar los resultados.

Para estos cálculos se usaron líneas cercanas en longitud de onda, lo cual minimiza el error relacionado con la respuesta espectral del sistema de detección. El seguimiento de las mismas se hizo capturando la emisión durante (t_w) 100 ns cada microsegundo o cada 500 ns. La energía del pulso fue de 100 mJ y cada medición se obtuvo de la acumulación de 40 espectros. La muestra empleada fue de 320 ppm de Mg.

En las Figuras 5.19 y 5.20 se muestra la evolución temporal de T_e y n_e , de un plasma formado en agua, en comparación con la evolución de los mismos valores relativos al plasma formado en hielo. Las incertidumbres fueron obtenidas a partir del error de la pendiente del ajuste en las gráficas de Saha Boltzmann.

En la Figura 5.19 puede verse que la evolución de la temperatura electrónica se produce de la misma manera para el plasma inducido en agua como en hielo, aunque para éste último caso los valores siempre son mayores en alrededor de 1000 K. La gráfica es logarítmica, por lo que es claro que el decaimiento de T es exponencial, pasando de 15 000 o 14000 K a 8 000 K en 10 μs . Aunque aquí se muestra una sola gráfica correspondiente a la energía de 100 mJ, la evolución de T para otras energías tiene el mismo comportamiento.

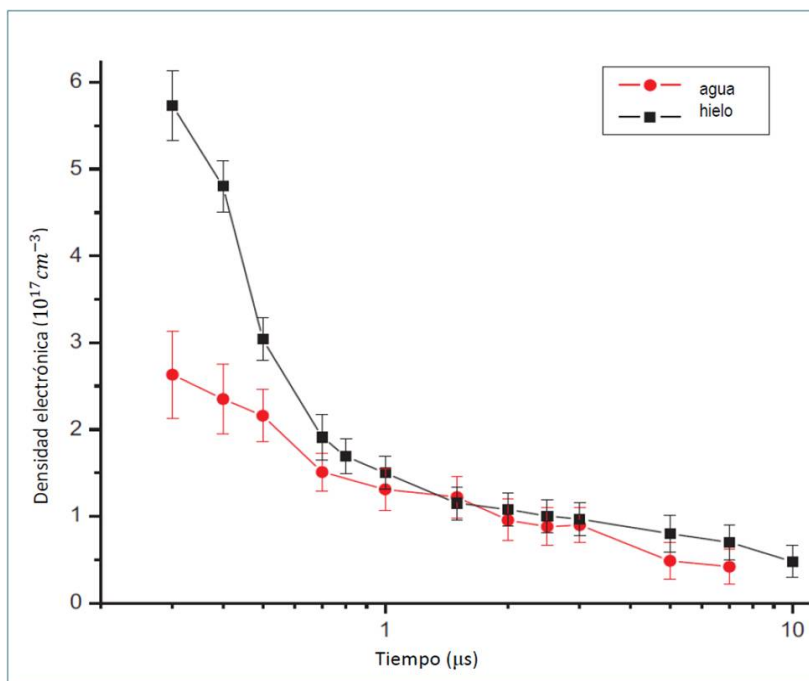


Figura 5.20:

Evolución temporal de la densidad electrónica del plasma en agua y hielo para una energía del láser de 100 mJ

Que la temperatura electrónica se comporte igual indica que los plasmas en ambos casos están compuestos por especies con los mismos grados de ionización y excitación, por tanto se infiere que este factor no es el que produce la diferencia en la relación S/R .

Ahora bien, la evolución de la densidad electrónica del plasma n_e , que se muestra en la Figura 5.20, exhibe un comportamiento menos regular. En la gráfica se observa que en los primeros instantes de vida del plasma, la densidad es mayor al generar éste en hielo. En particular, en los primeros 100 ns el valor de n_e en hielo alcanza los $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; un valor que es casi dos veces mayor que su equivalente en agua. Posteriormente, n_e en el primer caso decrece dramáticamente hasta que en 500 ns, las densidades electrónicas llegan a ser similares, teniendo valores alrededor de 10^{17} cm^{-3} ; en adelante el decaimiento de n_e es más lento. Cuando han transcurrido 10 ns la densidad en ambos casos es de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Una mayor densidad electrónica significa que hay un mayor número de especies ionizadas. Por otro lado, la caída de la densidad electrónica en el plasma producido en hielo durante el primer microsegundo, indica que la tasa de expansión es más alta en este caso que para el del agua. La interacción con el aire da lugar a la fuerza de arrastre que frena la expansión del plasma.

La discrepancia en n_e entre ambos casos durante los primeros instantes del plasma, contribuye al aumento en la intensidad de las líneas de emisión en hielo observadas en el primer microsegundo. Puede verse que el hecho de la que densidad $\rho(g/cm^3)$ del hielo sea mayor que la del agua no se ve reflejado en la densidad electrónica de un plasma en ambas fases.

Por otro lado, el agua podría verse como un sólido amorfo [57], lo que haría suponer que el umbral de ablación sería menor en este caso, considerando que los enlaces moleculares del hielo, que es un sólido cristalino son más fuertes. Sin embargo, en este trabajo se ha corroborado que el umbral de ablación en agua es más alto que para el hielo.

Para hacer una aproximación a este proceso, hay que considerar que la luz interactúa de modo distinto con la fase sólida y líquida del agua; lo cual no es extraño si se consideran las diferencias fisicoquímicas del agua en sus diferentes fases. Además de que el hielo tiene estructura cristalina y una menor densidad que el agua, también existen marcadas diferencias en sus propiedades eléctricas.

En el agua, que es una molécula polar, el tiempo de respuesta para la reorientación de dipolos es de unos $10^{-11}s$ y la constante dieléctrica ϵ se mantiene cerca de 80 hasta frecuencias del orden de $10^{10} Hz$. Por encima de este valor, los dipolos no pueden seguir tan rápidamente una alternancia del campo y ϵ disminuye por hasta un valor típico de un líquido no polar. En otras sustancias (sólidas) el tiempo característico de respuesta puede ser mucho mayor.

En el hielo, justo por debajo del punto de congelación, el tiempo de respuesta para la polarización eléctrica es de cerca de $10^5 s$ y ϵ está entre 3 y 4.3. La orientación de una molécula polar (o mecanismo de polarización dipolar) en un campo eléctrico, es un proceso diferente a la mera distorsión de la nube electrónica, ya que el marco de referencia completo de la molécula tiene que rotar. La fuerza de fricción y la agitación térmica tienden a reducir la amplitud de la polarización resultante. Debido a la mayor rigidez de movimiento interno, los tiempos de relajación en sólidos son normalmente mucho más largos que en líquidos. A frecuencias ópticas la constante dieléctrica se vuelve muy similar, aunque es mayor en todo momento para el hielo [56].

Si el campo eléctrico al que se ve sometido un dieléctrico supera un valor crítico, asociado con dicha constante, las corrientes eléctricas se incrementan rápidamente, dando lugar a la ruptura dieléctrica del material. El hecho de que la resistencia del agua a la

ruptura dieléctrica sea más alta que la del hielo, podría contribuir a que, energéticamente, sea menos costoso provocar la ruptura del hielo evaporando una mayor cantidad de materia.

Para pulsos de nanosegundos la ionización en cascada o avalancha es el proceso dominante en el rompimiento; para este proceso deben existir algunos electrones libres o fácilmente disponibles, que pueden provenir de la propia muestra o de partículas de impurezas que se encuentran en la atmósfera circundante. En este sentido, la ablación en una superficie sólida puede ser facilitada por la presencia de imperfecciones físicas tales como poros, grietas o microfracturas del orden de micras. Estas imperfecciones en las superficies conducen a un aumento en la intensidad del campo eléctrico del láser en ciertos puntos, lo que disminuye el umbral de ablación [58]. En la superficie del hielo, el rompimiento dieléctrico es disparado por aquellas imperfecciones de la superficie y como consecuencia la tasa de ablación podría aumentar, a diferencia de una superficie finamente pulida, donde, por el contrario, puede haber un incremento en el umbral de rompimiento.

En el agua pura y algunos solventes orgánicos, el rompimiento dieléctrico ocurre con densidades de potencia de $10^{10} - 10^{11} \text{ W/cm}^2$; sin embargo, el umbral de rompimiento es afectado por la presencia de partículas o materiales disueltos. Para comparación, el rompimiento del aire ocurre con sólo $10^7 - 10^8 \text{ W/cm}^2$ [10] y en sólidos ocurre con 10^9 W/cm^2 . Como se ha mencionado, el umbral de rompimiento en agua es más alto que el del aire, debido a que una gran cantidad de la energía del pulso es gastada en efectos mecánicos.

Entonces, adicionalmente a los efectos mencionados, puede considerarse que cuando el material contiene en su interior burbujas de aire, este gas se ioniza primero provocando la inyección de electrones energéticos en el material y acelerando el proceso de ruptura. Es posible que en el hielo, al ser congelado de manera rápida, queden atrapadas burbujas de aire que provoquen una disminución en la magnitud del campo crítico promedio.

La conducción eléctrica y el fenómeno de la ruptura dieléctrica en líquido dieléctricos han sido estudiados por muchos años. Sin embargo, hasta la fecha no se han clarificado sus mecanismos completamente, sobre todo en la región de campos eléctricos altos, es decir cercanos a los valores de ruptura.

5.8. Mejoras adicionales

Conviene recordar que el objetivo principal de este trabajo es optimizar un dispositivo de LIBS para la detección de trazas de elementos en agua, en este aspecto se han mostrado las ventajas de congelar una muestra líquida para su análisis.

En este trabajo se observó que el tiempo de tratamiento de las muestras congeladas debe ser constante, asimismo la cantidad de nitrógeno líquido utilizada. En este trabajo se ha verificado que si el tiempo de congelación es excesivo, la muestra se fractura con los primeros pulsos y si es insuficiente para congelar completamente la muestra, la intensidad de la señal disminuye. Por esta razón se recomienda cuidar que la temperatura de las muestras sea la misma para todas las mediciones, con la finalidad de minimizar las variaciones en la señal de una medición a otra.

Para captar más luz de la emisión del plasma se puede acercar la fibra óptica si el dispositivo experimental lo permite. Para averiguar la posible obtener una mejora en la sensibilidad de la técnica al acercar la fibra al plasma, se hizo un estudio de la relación señal ruido de una línea de emisión de Mg a partir de una muestra de agua de CU.

En este caso se hizo una variación en la configuración experimental, la cual consistió en ubicar la fibra óptica en un plano horizontal a la altura de la superficie de la muestra, de manera que la luz fue captada por un costado y ya no en un ángulo de 45° . De esta manera se hizo un desplazamiento de la fibra hacia el plasma, en intervalos de 1 cm. Para ajustar la distancia, la fibra se colocó sobre una base móvil, que obedece al movimiento de un tornillo micrométrico.

Se partió de una distancia de 6 cm y se pudo acercar la fibra al plasma hasta encontrarse estos a una distancia de 2 cm. Las mediciones realizadas aparecen graficadas en la Figura 5.21. Se observa que la relación S/R disminuye con el cuadrado de la distancia, lo cual coincide con la conocida ley de la variación de la intensidad luminosa.

Se ha visto entonces que puede obtenerse una mejora adicional en los límites de detección de trazas si se acerca cuidadosamente la fibra óptica al plasma, hasta una distancia menor a 5 cm, aunque no menor a 2 cm para que no se produzcan daños en la fibra.

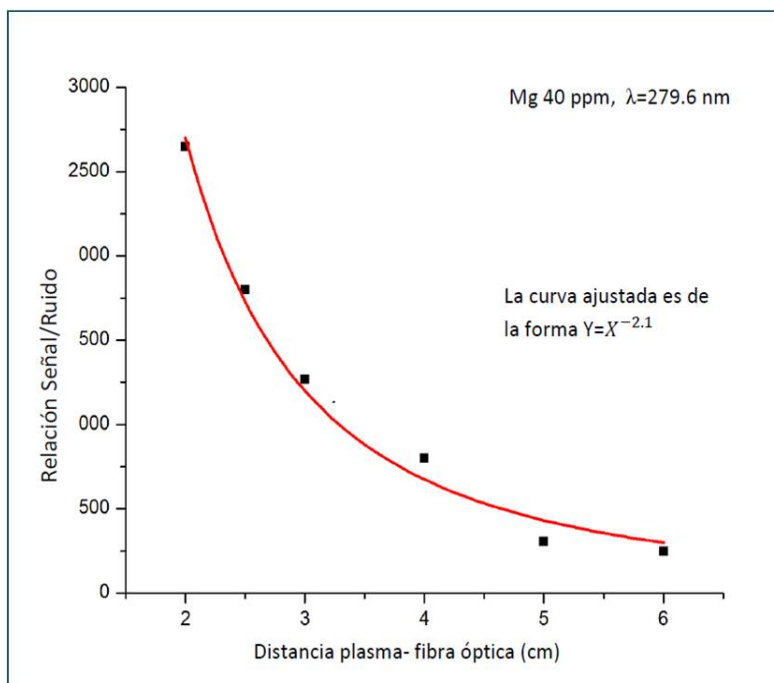


Figura 5.21: Dependencia de la Relación S/R con la distancia entre la fibra óptica y el plasma.

Capítulo 6

Conclusiones

La mayoría de los trabajos de análisis de trazas de elementos mediante LIBS son realizados en muestras sólidas. No obstante, dadas las ventajas de esta técnica, existe un creciente interés por su aplicación y optimización en el análisis de muestras líquidas, con un particular interés en la detección de elementos disueltos en agua. Esta aplicación responde a la necesidad de desarrollar técnicas analíticas alternativas, que den solución a los inconvenientes de las técnicas bien establecidas, y que al mismo tiempo tengan la suficiente sensibilidad de detección.

El objetivo de este trabajo ha sido implementar y optimizar un dispositivo experimental para la detección y cuantificación de trazas de elementos disueltos en agua, así como determinar los límites de detección de los mismos. El diseño y la configuración del dispositivo fueron condicionados por el requisito de portabilidad, por lo cual se optó por producir el plasma en la superficie de la muestra, sin que ésta fuera sometida a preparación previa a las mediciones.

El rompimiento inducido en líquidos está caracterizado por una emisión visible, ondas de choque, burbujas y salpicaduras, siendo estas tres últimas características los principales problemas experimentales que se deben minimizar en esta configuración. Por esta razón también se ha estudiado la emisión de un plasma inducido por láser en la superficie de las mismas muestras de agua en estado sólido, comparando los resultados obtenidos en ambas fases.

Las diferencias encontradas en la producción del plasma y en la emisión detectada fueron que el umbral de rompimiento es mayor para el caso del agua y que las líneas de emisión son más intensas en el caso del hielo.

Para hacer posible una comparación de los resultados obtenidos en ambas fases, en cuanto a sensibilidad de detección, se hicieron mediciones bajo las mismas condiciones experimentales. Con la información de los espectros de emisión, se estableció la dependencia de la relación señal-ruido (S/R) de una transición respecto a la concentración del elemento correspondiente en la muestra. A partir de las curvas de calibración elaboradas con estos datos, se determinaron los límites de detección de algunos minerales y contaminantes disueltos en una matriz acuosa. Se encontró que los límites de detección al congelar la muestra mejoran entre 6 y 14 veces respecto a los obtenidos en agua.

La mayoría de los límites de detección en hielo son menores que los reportados en otros trabajos de LIBS aplicada en agua, lo que significa que la congelación de la muestra con nitrógeno líquido, es una forma efectiva de aumentar la sensibilidad de la técnica sin que el dispositivo deje de ser portátil.

Para explicar las diferencias entre los plasmas producidos en la fase sólida y líquida del agua, se estudió la densidad y la temperatura electrónica del mismo. En cuanto a la temperatura electrónica del plasma, se encontró que la magnitud y la evolución de ésta es similar en ambos plasmas. Por otro lado, la densidad electrónica es mayor en los primeros instantes de vida del plasma formado en hielo. De ambos resultados se infiere que el incremento en la relación señal ruido que da lugar a una mayor sensibilidad de la técnica aplicada en hielo, puede deberse a que hay una mayor cantidad de materia ablacionada y no a un mayor grado de excitación y ionización. Es importante también considerar que en todo momento el umbral de ruptura es mayor en agua que en hielo, dado que la constante dieléctrica de la fase sólida es menor. Aunque a frecuencias ópticas los valores se vuelven parecidos, es posible que este factor también contribuya al efecto observado.

Hasta la fecha no se tiene un conocimiento completo de los mecanismos involucrados en la producción de un plasma en agua y en hielo. En trabajos posteriores podrían investigarse a fondo los fenómenos que conducen a la intensificación de las líneas de emisión de un plasma generado en la fase sólida del agua, respecto a la fase líquida. Las observaciones aquí expuestas pueden servir para diseñar el contexto de próximas investigaciones.

Bibliografía

- [1] A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, UK, (2006).
- [2] D.A. Cremers, L.J Radziemski, Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy, John Wiley & Sons, USA, (2006).
- [3] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches, Spectrochim. Acta Part B 57, 1115–1130, (2002).
- [4] J. Riondato, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, Fast and reliable determination of (ultra-)trace and/or spectrally interfered elements in water by sector field ICP-MS, J. Anal. At. Spectrom. 15, 341–345, (2000).
- [5] J. E. Pender, Laser-induced breakdown spectroscopy of aqueous solutions, Applications and matrix interference, University of South Carolina, (2004).
- [6] A. Sulaiman, Water Analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), King Saud University, (2008).
- [7] Y. LEE and J. Sneddon, Recent Developments in Laser-induced Breakdown Spectrometry, ISIJ International 42 , 129-136, (2002).
- [8] P. A. Barnes and K. E. Rieckhoff, Laser Induced Underwater Sparks Appl. Phys. Lett. 13, 282-286, (1968).
- [9] R. G. Brewer and K. E. Rieckhoff, Stimulated Brillouin Scattering in Liquids, (1964).
- [10] D. A. Cremers, L.J. Radziemski, T. R. Loree, Spectrochemical analysis of liquids using the Laser Spark, Appl. Spectrosc., Vol. 38, Issue 5, 619-747, (1984).
- [11] V. N. Rai, F. Y. Yueh and J. P. Singh, Study of laser-induced breakdown emission from liquid under double-pulse excitation, Appl. Opt., 42, 2094– 2101, (2003).

- [12] A. De Giacomo, O. Dell'aglio, De Pascale, Single Pulse-Laser Induced Breakdown Spectroscopy in aqueous solution, Appl. Phys. A, 79, 1035–1038, (2004).
- [13] W. Pearman, J. Scaffidi, and S.M. Angel, Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution with an orthogonal beam geometry, Appl Opt. 42, 6085-6093, (2003).
- [14] A. Kuwako, Y. Uchida, K. Maeda, Supersensitive detection of sodium in water with use of dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, Appl. Opt. 42, 6052–6056, (2003).
- [15] B. Charfi and M. A. Harith, Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water, Spectrochim. Acta Part B 57, 1141-1153, (2002).
- [16] C. Janzen, R.Fleige, R. Noll, Analysis of small droplets with a new detector for liquid chromatography based on laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta Part B 60, 993 – 1001, (2005).
- [17] H. A. Archontaki, S.R. Crouch, Evaluation of an isolated droplet sample introduction system for laser-induced breakdown spectroscopy, Appl. Spectrosc. 42, 741-746, (1988).
- [18] D. E. Poulain and D. R. Alexander, Influences on Concentration Measurements of Liquid Aerosols by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Appl. Spectrosc. 49, 569–579, (1995).
- [19] C. Parigger, J. W. Lewis, Measurements of sodium chloride concentration in water droplets using laser-induced plasma spectroscopy, Appl. Phys. 12(1), 163-173, (1993).
- [20] J. S. Huang, C. B. Ke, L. S. Huang, K. C. Lin, The correlation between ion production and emission intensity in the laser induced breakdown spectroscopy of liquid droplets, Spectrochim. Acta, Part B 57, 35–48, (2002).
- [21] A. Kumar, F. Y. Yueh, J. P. Singh, Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with liquid jets of different thicknesses, Appl. Opt., 42, 6047–6051, (2003).
- [22] F. Yueh , R. Sharma , J. Singh , H. Zhang, W. Spencer, Evaluation of the potential of laser-induced breakdown spectroscopy for detection of trace element in liquid, J. Air & Waste Manage. Assoc., 52, 1307-1315, (2002).

- [23] J.O. Cáceres, J. Tornero, H.H. Telle, A. González Ureña, Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* 56, (2001).
- [24] P.Fichet, Patrick Mauchien, Jean-François Wagner, Christophe Moulin, Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* 429, 269–278, (2001).
- [25] Z. Chen, Y. Godwal, Y. Yin Tsui, R. Fedosejevs, Sensitive detection of metals in water using laser-induced breakdown spectroscopy on wood sample substrates, *Optical Society of America*, (2010).
- [26] R. L. Vander Wal, T. M. Tcich, J. R. West, P. A. Householder, Trace Metal Detection by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 53, Issue 10, 1226-1236, (1999).
- [27] P.Yaroshchykb, R. J.S. Morrisonb, D. Bodya, B. L. Chadwick, Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: A comparison between liquid jets and static liquids, *Spectrochim. Acta Part B* 60, Issues 7–8, 986–992, (2005).
- [28] N. E. Schmidt, S. R. Goode, Analysis of Aqueous Solutions by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Ion Exchange Membranes, *Appl. Spectrosc.* 56, Issue 3, pp. 370-374, (2002).
- [29] J. R. Reitz , F. J. Milford , R.W. Christy, Fundamentos de la Teoría Electromagnética, 4a Edición, Pearson Educación, Mexico, (1999).
- [30] V.Vicuña H., Diagnósticos eléctricos en plasmas inducidos por láser, Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM, México, (2011).
- [31] A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson, Spectrophysics, Springer- Verlag, USA, (1974).
- [32] L. Torrisi, S. Gammino, L., , V. Nassisi, D. Doria, A. Pedone. Comparison of nanosecond laser ablation at 1064 and 308 nm wavelength. *Applied Surface Science*, 210(3-4): 262– 273, (2003).
- [33] R. Sanginés de Castro, Diagnóstico resuelto en tiempo de plasmas de ablación de grafito inducidos con dos láseres pulsados sincronizados, Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias Físicas, clasificación 001-00362-S1-2006, (2006)

- [34] J.A. Aguilera, C. Aragón, Characterization of a laser-induced plasma by spatially re- solved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements, *Spectrochim. Acta Part B* 59, 1861–1876, (2004).
- [35] H.R. Griem, Principles of Plasma Spectroscopy, Cambridge University Press, UK, (1997).
- [36] G. Bekefi, Principles of Plasma Spectroscopy, John Wiley and Sons, USA, (1976).
- [37] R. Sanginés de Castro, Simulación de Relámpagos Volcánicos con Láser Pulsado, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, México, (2003).
- [38] Y. LEE and J. Sneddon, Recent Developments in Laser-induced Breakdown Spectrometry, *ISIJ International*, 42 , 129-136, (2002).
- [39] A. de Giacomo, M. Dell’Aglío, R. Gaudioso, S. Amoruso, O. de Pascale, Single Pulse-Laser Induced Breakdown Spectroscopy in aqueous solution, *Spectrochimica Acta Part B* 78, 1-19, (2012).
- [40] D. A. Creemers, L.J. Radziemski, T. R. Loree, Spectrochemical analysis of liquids using the Laser Spark, *Appl. Spectroscopy*, Vol. 38, Issue 5, Pages 619-747, (1984).
- [41] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino, Laser-induced breakdown spectroscopy in water: Improvement of the detection threshold by signal processing, *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 1002 – 1013, (2005).
- [42] G. Yang (Ed) Laser Ablation in Liquids, Pan Stanford Publishing, USA, (2012).
- [43] R. Knopp, F.J. Scherbaum, J.I. Kim, Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous Solutions, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355, 16–20, (1996).
- [44] M.S. Cheri, S.H. Tavassoli, Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 50, 1227–1233, (2011).
- [45] R.L. Vander Wal, T.M. Tcich, J.R. West, P.A. Householder, Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 53, 1226–1236, (1999).
- [46] X. Fang, S.R. Ahmad, Sample presentation considerations in laser-induced breakdown spectroscopy en aqueous solution, *Appl. Spectrosc.* 61, 1021–1024, (2007).
- [47] Y. Ito, O. Ueki, S. Nakamura, Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* 299, 401–405, (1995).

- [48] M. Yao, J. Lin, M. Liu, Y. Xu, Detection of chromium in wastewater from refuse incineration power plant near Poyang Lake by laser induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 51, 1552–1557, (2000).
- [49] O. Samek, D.C.S. Beddows, J. Kaiser, S.V. Kukhlevsky, M. Liska, H.H. Telle, J. Young, Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples, *Opt. Eng.* 39, 2248–2262, (2000).
- [50] D.A. Rusak, B.C. Castle, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 27, 257–290, (1997).
- [51] [33] M.S. Dimitrijević, S. Sahal-Bréchet, Stark broadening of Mg I spectral lines, *Phys. Scr.* 52, 41–51, (1995).
- [52] S. Yalcin, D.R. Crosley, G.P. Smith, G.W. Faris, Influence of ambient conditions on the laser air spark, *App. Phys. B* 68, 121–130, (1999).
- [53] V. Narayanan, R.K. Thareja, Emission spectroscopy of laser-ablated Si plasma related to nanoparticle formation, *App. Surf. Science* 222, 382–393, (2004).
- [54] H.-R. Griem, Plasma Spectroscopy, Mc Graw Hill, USA, (1964).
- [55] Griem, Physica Scripta. Vol. 52, 41–51, (1995).
- [56] E. M. Purcell, *Electricidad y magnetismo*, 2a Edición, Reverte, USA, (1988)
- [57] P.K. Kennedy, A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media: Part I-theory, *IEEE J. Quantum Electron.* 31, 2241–2249, (1995).
- [58] [42] N. Bloembergen, Roles of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics, *Appl. Opt.* 12, 661–664, (1972).
- [59] M.S. Cheri, S.H. Tavassoli, Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 50, 1227–1233, (2011).