

ESPECTROSCOPIA DE DESCOMPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER, LIBS

La técnica LIBS es muy útil para determinar la composición elemental de sólidos, líquidos y gases. Esta técnica emplea un láser pulsado de alta potencia, generalmente los pulsos láser tienen una duración de entre 5 y 20 nanosegundos. En cualquier tipo de muestra el impacto láser se focaliza sobre la muestra, en algunos casos se pueden vaporizar pequeñas cantidades de material en una superficie llamada “target” permitiendo un estudio espectroscópico de la emisión del propio plasma inducido. Si el pulso láser posee la energía suficiente se producirá un plasma de alta temperatura también conocido como pluma el cual se expandirá en un corto periodo de tiempo. En la Fig.1 se muestra un dibujo que representa la formación de la pluma en la superficie del material. La alta temperatura generada (que en algunos casos puede llegar a alcanzar los 10000 K) producirá la ruptura de enlaces químicos del material por lo que parte del material se vaporiza y átomos e iones resultantes serán promocionados a niveles de energía superiores (semiestables). La emisión espectral ocurre como resultado de la relajación desde el estado excitado a otro nivel de energía más estable. La señal de emisión procedente de los átomos e iones excitados de dicho plasma es recogida por unas lentes o fibra óptica y transportada hasta un espectrómetro. Es muy frecuente que la emisión sea recogida a cierta distancia de la muestra para reducir efectos interferentes como el de la autoabsorción o efectos de matriz. Tras pasar por el espectrómetro podremos visualizar un espectro en el ordenador gracias a una tarjeta de captura de datos conectada a éste. La detección espectroscópica de la emisión procedente del plasma permitirá la determinación de los elementos presentes en el material.

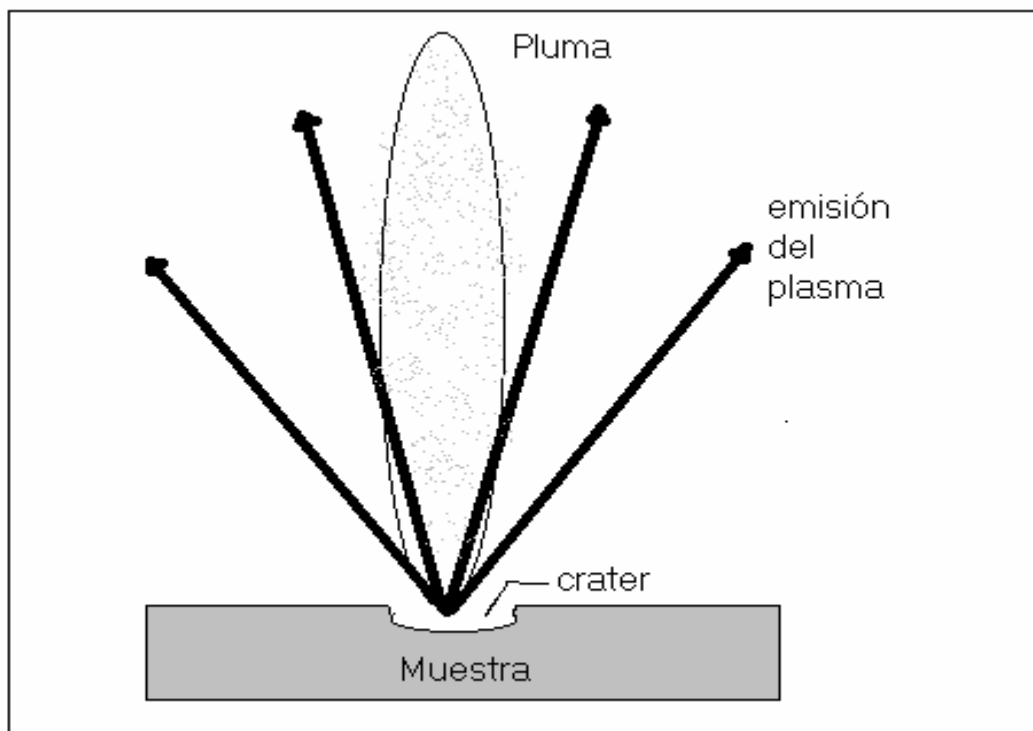


Fig 1. Formación de la pluma a partir del impacto del láser en la muestra.

Ventajas de la técnica:

- Versatilidad: puede realizarse análisis de muestras líquidas, gaseosas y sólidas (conductoras y no conductoras). Las muestras sólidas utilizadas pueden ser plásticos empleados como envases de alimentos ^{13,14} ó muestras de material geológico particulado ¹⁵. En el caso de aerosoles existen ejemplos significativos como el análisis de aerosoles de metales pesados como Cd, As, Ni, Mn, V, ... que pueden tener efectos tóxicos e incluso cancerígenos en el hombre.
- No se precisa de pretratamiento de la muestra. Permite el análisis de materiales muy duros que difícilmente pueden someterse a digestión o disolución en un proceso de pretratamiento.
- Se precisa muy poca cantidad de muestra.

- No existe contacto entre la instrumentación y la muestra.
- El análisis puede realizarse en regiones muy determinadas focalizando el disparo láser.
- Posibilidad de análisis multielemental simultáneo.
- Análisis muy simple y muy rápido.
- Puede ser combinada fácilmente con la espectroscopia Raman ya que ambas emplean prácticamente los mismos componentes, de este modo se obtiene información tanto molecular (mineralógica y/o biológica) como composiciones elementales.
- Bajo coste.

Desventajas de la técnica:

- Alto coste.
- Existen dificultades para obtener estándares apropiados por lo que el análisis generalmente se considera semicuantitativo.
- Grandes efectos interferentes (efectos de matriz, y en el caso de medidas directas en aerosoles gran interferencia debido al tamaño de partículas).
- Generalmente los límites de detección no son tan buenos como en técnicas en disolución.
- Precisión pequeña, entre cinco y diez por ciento dependiendo de la homogeneidad de la muestra, la matriz y de la capacidad de excitación del láser.
- Posibles daños oculares en el caso de emplear pulsos láser de alta energía.

Aplicaciones de la técnica LIBS

La técnica de descomposición inducida por láser es extremadamente versátil y permite calcular composiciones elementales de las muestras. Puede ser combinada fácilmente con otras técnicas ópticas tales como la espectroscopía Raman.

La técnica LIBS se emplea principalmente para el análisis de muestras *in-situ*. Este tipo de análisis se caracteriza por la proximidad de la muestra al material por lo que la luz recogida por la fibra óptica es suficiente para proporcionar una buena señal. Es el análisis adecuado a pequeñas superficies, cuando las muestras son de pequeño tamaño. Contrario a este análisis *in-situ* ha surgido el análisis *stand – off* por el cual los pulsos láser pueden ser focalizados a grandes distancias. Permite numerosos análisis de gran rapidez de material geológico y de grandes áreas. Por ejemplo, una distancia de 20 metros puede ser muestreada con pulsos de 35 mJ. Es el tipo de análisis desarrollado en el programa MIDP (Mars Instrument Development Program).^{16,17} También es una técnica empleada en diversos campos de la química y la medicina. Sus aplicaciones son muy diversas, especialmente en el campo del *análisis elemental* puesto que cada elemento puede ser determinado mediante su emisión característica una vez producida la ablación láser. Esta emisión característica de cada elemento se conoce con el nombre de “fingerprint” (huella digital). Algunas de las aplicaciones más recientes y significativas son las siguientes:

- Análisis de iones metálicos como sodio, calcio, bario y plomo en soluciones acuosas.¹⁸ Mediante esta técnica pueden alcanzarse límites de detección del orden de los ppb de los citados iones. El láser utilizado es un láser excímero de ArF, el cual se prefiere frente a otros más potentes de emisión en el visible y en el IR puesto que parece enfriarse más rápido entre emisiones de pulsos láser y por tanto posee un tiempo de vida más prolongado

- Determinación de cobalto en suelo, acero y grafito.¹⁹

- Análisis semicuantitativo de aleaciones binarias.²⁰ En esta aplicación se emplea un nuevo método de calibración basado en la correlación lineal (linear correlation). Se basa en la observación la dependencia del coeficiente de correlación lineal con la concentración del analito en una aleación binaria. Una aplicación importante es la del análisis de Cu en latón y también de Al, Si y Cu en aleaciones binarias.

- Análisis de Zn en piel humana.²¹ Constituye una de las primeras aplicaciones de la técnica LIBS para evaluar concentraciones elementales en piel humana. La técnica resulta adecuada por su rapidez, sensibilidad y coste además de ser una herramienta muy útil para la determinación de elementos traza en piel humana.

- Determinación de elementos traza en ácido tereftálico.²² Surge como método alternativo de determinación de manganeso, cobre, hierro y sodio en ácido tereftálico que es un material de desecho que proviene de las industrias dedicadas a la fabricación de poliésteres. Las técnicas tradicionales de determinación de estos componentes son la espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica (EAA-ET) y la espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Estos métodos tradicionales presentan el problema de que la muestra debe ser digerida y disuelta por lo que consumen mucho tiempo y no son adecuadas para un análisis on-line. LIBS sin embargo por sus características es una técnica apropiada, es sensible y precisa.

- Determinación de manganeso y silicio en mineral de hierro.²³ LIBS es empleado para el análisis cuantitativo elemental en muestras pulverulentas de mineral de hierro. Evita la contaminación de la muestra y permite utilizar menores cantidades de ésta. Puede ser utilizado para el análisis *on-line* de muestras sólidas y en procesos de control en muchas industrias.

- Análisis semicuantitativo elemental en suelos y sedimentos marinos.²⁴

- Medidas de composición elemental en material geológico llevadas a cabo en el programa MIDP (Mars Instrument Development Program)¹⁶ y análisis *stand – off* de superficies planetarias.¹⁷

INSTRUMENTACIÓN Y PARÁMETROS INSTRUMENTALES

El esquema del sistema LIBS empleado para la realización del presente trabajo se indica en la Figura 2 y en la Figura 3 se muestra el instrumental utilizado en el laboratorio para la realización de este trabajo.

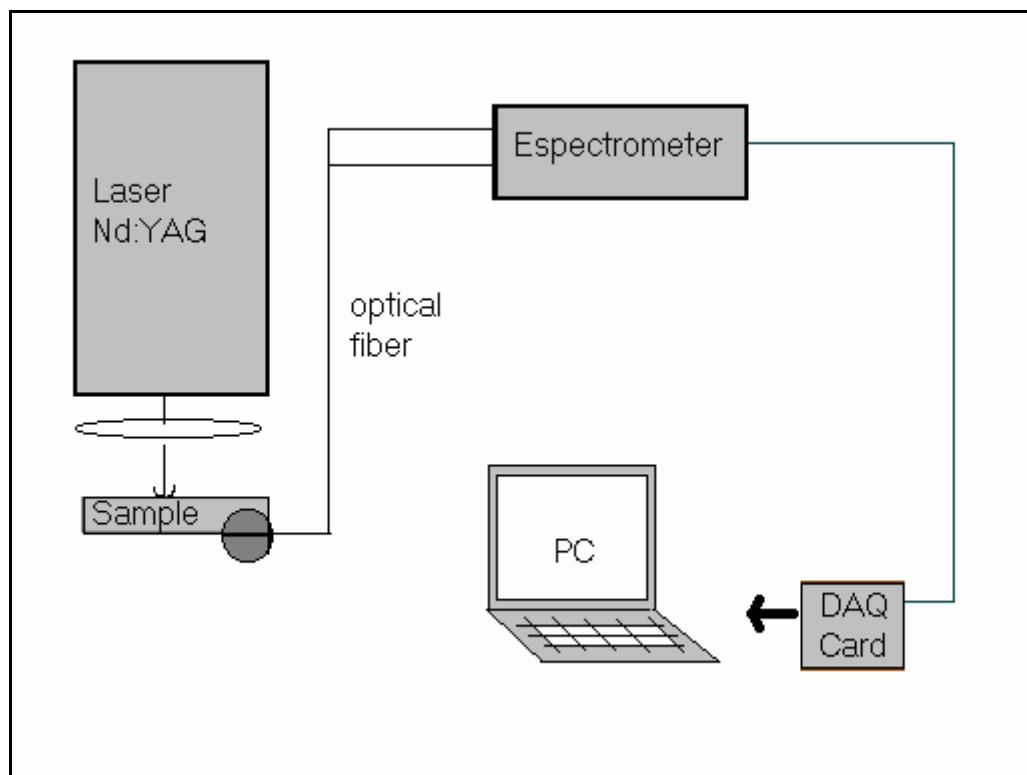


Fig. 2: Instrumentación de la técnica LIBS.

El sistema LIBS consiste fundamentalmente en:

Láser Nd:YAG, modelo Ultra CFR. Radiación láser emitida a 1064 nm, energía por pulso láser de 50 mJ y tiempo de duración del pulso de 7.72 nanosegundos. Tanto el láser como el espectrómetro se sincronizan con un “trigger”. En la Figura 4 se muestra una fotografía del láser empleado en este trabajo.

Fibra óptica.- La radiación obtenida es recogida por una fibra óptica.

Espectrómetro.- Mini espectrómetro *Ocean Optics* provisto de dos canales

(SD2000, Ocean Optics, Inc, Dunedin, FL, USA). Las características de dicho espectrómetro son las siguientes:

- Canal 1 (denominado Slave) con rango espectral 290 – 340 nm ,
3600 mm⁻¹ de línea holográfica UV y anchura de rendija de
25µm.

- Canal 2 (denominado Master) con rango espectral 200-850 nm,
600 mm⁻¹ de línea holográfica UV y anchura de rendija de 25µm.

Tarjeta de captura de datos.- DAQ Card-700 interface (National Instruments, USA).






Sistema informático con los programas:

- OOIBase 32 (Ocean Optics).
- Origin 6.0.
- Microsoft Office Word 2000.

MUESTRAS UTILIZADAS

Las muestras utilizadas fueron muestras de envases de alimentos de plástico, en la Figura 5 se muestra una fotografía realizada a algunos de estos envases. Cada tipo de plástico utilizado posee un número encerrado en un triángulo de flechas que indica que es reciclable. Los tipos de plástico utilizados en el presente trabajo se representan en la Tabla 3.

Tabla 3. Tipos de plástico empleados como envases de alimentos para nuestro estudio.

CÓDIGO	NOMBRE
	PET Tereftalato de polietileno
	HDPE Polietileno de alta densidad.
	LDPE Polietileno de baja densidad.
	PP Polipropileno.
	PS Poliestireno