

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA.

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**DISEÑO, DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE ABLACIÓN  
LÁSER PARA EL MICROANÁLISIS DE MUESTRAS SÓLIDAS.**

Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la Ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por el Br. Wiler Ignacio  
Bottoni Sánchez, para optar por el  
título de Licenciado en Química.

Caracas, Abril 2011

Dr. Vincent Piscitelli Spiniello Profesor e Investigador del Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y Dr. Manuel Caetano profesor e Investigador del Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**DISEÑO, DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE ABLACIÓN LÁSER PARA EL MICROANÁLISIS DE MUESTRAS SÓLIDAS.**

Que presenta el Br. Wiler Ignacio Bottoni Sánchez C.I. 18.003.651, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante el año 2010 con esta fecha autorizamos su presentación.

---

Manuel Caetano  
(Tutor)

---

Vincent Piscitelli Spiniello  
(Tutor)

Caracas, Abril de 2011

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado:

**DISEÑO, DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE ABLACIÓN LÁSER PARA EL MICROANÁLISIS DE MUESTRAS SÓLIDAS.**

Presentado por el Br. Nombre del Bachiller, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Dr. Manuel Caetano  
(Tutor)

---

Dr. Vincent Piscitelli Spiniello  
(Tutor)

---

Dr. José Chirinos  
(Jurado)

---

Dr. Héctor Gutiérrez  
(Jurado)

## RESUMEN

La espectroscopía de plasma inducido por láser o como se conoce por sus siglas en inglés LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy) se ha convertido en una herramienta importante para el análisis químico de una gran variedad de materiales. Como un resultado del avance continuo de espectrógrafos, componentes ópticos y láseres, se ha permitido el desarrollo de nuevas técnicas analíticas basadas en la espectroscopía de ablación láser, es por ello que en este trabajo se tiene como objetivo principal el diseño, construcción y evaluación de un sistema de micro-ablación láser para el análisis de muestras sólidas, reforzando de esta manera su característica como técnica de análisis no destructiva y con potencial para el análisis superficial de materiales compuestos. El sistema de micro-LIBS consistió en un microscopio acoplado con un láser Nd-YAG en su radiación fundamental (1064 nm) y una cámara ICCD. Cráteres entre 33-68  $\mu\text{m}$  de diámetro fueron obtenidos con pulsos de energía láser entre 7,72-46,40 mJ. Con el fin de crear estos cráteres se utilizó una lente objetiva de 20X y 0,45 de apertura numérica.

En un principio, se estudió la influencia de la intensidad de radiación del láser con respecto al diámetro del cráter producido sobre la muestra, apreciándose una correlación lineal positiva entre el diámetro del cráter y la intensidad de radiación. Además, se analizó la influencia de la cantidad de material removido con respecto a la intensidad de emisión, donde se encontró que mientras mayor es el cráter mayor es la intensidad de las líneas de emisión arrojando una gráfica con una correlación positiva.

Seguidamente, se estudiaron las figuras de méritos como se menciona a continuación: sensibilidad, reproducibilidad, exactitud, límites de detección y de cuantificación de los elementos Plomo y Hierro a través de las curvas de calibración correspondiente donde se observó una diferencia en la sensibilidad de las curvas de calibración de ambos elementos de, 65,3 y 59,08 respectivamente; una respuesta

para este hecho se debe a la probabilidad de transición para una emisión espontánea, ya que, si se compara este valor en ambos elementos, el plomo tiene una mayor probabilidad de transición que la que tiene el hierro para las respectivas longitudes de ondas de emisión. Los límites de detección obtenidos para el Plomo y el Hierro fueron de 0,21 y 0,13 % respectivamente, lo que nos indica que la técnica utilizada es capaz de detectar dichos elementos a los niveles de concentración antes mencionados. Finalmente, es importante acotar que Más adelante se presentará de manera más amplia y detallada las discusiones de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación.

## **AGRADECIMIENTOS**

Primero quiero agradecer a Dios por haberme dado la oportunidad de poder desarrollar mis capacidades en las condiciones que él me ha dado.

Es un placer agradecer a mis tutores, Dr Manuel Caetano y Dr. Vincent Piscitelli Spiniello de la Universidad Central de Venezuela, la intensa atención y tiempo que me han dedicado, y porque sin su asesoramiento este trabajo no hubiera sido posible. Verdaderamente más allá de la llamada del deber, durante la elaboración de mi Trabajo Especial de Grado.

Desde luego también agradezco a la Universidad Central de Venezuela y en especial al cuerpo de docentes de la Facultad de Ciencias pues ellos son parte esencial de este logro.

Me complace dar las gracias también a mi madre, a mis hermanas y a mis amigos y familiares quienes nunca ahorran en palabras y gestos de ánimos, confiando en mí y apoyándome en todo aquello que me propongo. Por supuesto, una vez más he de destacar el importante papel de mi madre, a quien puedo decir que se lo debo todo. Ella me ha enseñado, con todo su amor, a ser constante en mis propósitos, dándome todo lo que necesito y mucho más en cualquier momento.

Por último mi más sincero agradecimiento a una persona muy especial en mi vida, Vanessa Reina, que siempre ha estado ahí para todo, compartiendo conmigo mis éxitos, alegrías así como los momentos difíciles.

## INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	3
2.1. Ablación Láser .....	3
2.2. Espectroscopía plasma inducido por láser (LIBS) .....	7
2.3. LIBS a escala de micro cráteres. ....	12
2.4. Microscopía confocal. ....	14
3. OBJETIVOS.....	19
3.1. Objetivo General .....	19
3.2. Objetivos específicos. ....	19
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	20
4.1 Muestras y Condiciones Empleadas.....	22
4.2 Procedimiento Experimental .....	23
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	25
5.1 Optimización De Parámetros Experimentales. ....	25
5.2 Influencia de la intensidad de radiación del láser con respecto al diámetro del cráter producido sobre la muestra.....	25
5.3 Influencia de la cantidad de material removido con respecto a la intensidad de emisión. .....	29
5.4 Estudio De Las Figuras De Merito Analíticas.....	30
6. CONCLUSIÓN.....	36
7. BIBLIOGRAFÍA.....	37

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTACIÓN CONCEPTUAL DE LA ABLACIÓN LÁSER. ....	3
FIGURA 2 . REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS DIFERENTES PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA ABLACIÓN LÁSER. ....	4
FIGURA 3. GRÁFICO DE BOLTZMANN PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA ELECTRÓNICA DE DE UN PLASMA [REF 16].....	9
FIGURA 4. ESQUEMA DE LAS LENTES DE UN MICROSCOPIO COMPUESTO. ....	16
FIGURA 5. DIAGRAMA DE UN MICROSCOPIO COMPUESTO.....	17
FIGURA 6. ESQUEMA DE UN MICROSCOPIO CONFOCAL. ....	18
FIGURA 7. DIAGRAMA DEL MONTAJE EXPERIMENTAL. ....	20
FIGURA 8. MICRO CRÁTERES DE ABLACIÓN OBTENIDOS A DIFERENTES ENERGÍAS, EMPLEANDO UNA LONGITUD DE EXCITACIÓN DE 1064 NM, PARA EL ESTÁNDAR BCS551 A) 7,72 MJ; B) 20,32 MJ; Y C) 30,8 MJ. ....	27
FIGURA 9. DIÁMETRO DEL CRÁTER VERSUS LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN, PARA LOS ESTÁNDARES BCS551 Y NIST-626.....	28
FIGURA 10. RELACIÓN ENTRE LAS INTENSIDADES DEL ANALITO Y LA MATRIZ EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO DEL CRÁTER, PARA EL ESTÁNDAR BCS551.....	30
FIGURA 11. ESPECTRO DE EMISIÓN TÍPICO DE LA MUESTRA BCS551 .....	31
FIGURA 12. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL Pb EN LA SERIE BCS(551-556). ....	32
FIGURA 13. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL Fe EN LA SERIE BCS(551-556).....	32



## 1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de investigación está fundamentado en el fenómeno de la ablación láser y específicamente en la técnica de espectroscopía de plasma inducido por láser o como se conoce por sus siglas en inglés LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) y enfocado al análisis de muestras sólidas a escala microscópica.

En los últimos años la técnica LIBS se ha convertido en una herramienta importante para el análisis espectroquímico de una gran variedad de materiales, debido a que es considerada, la única técnica capaz de proporcionar información en tiempo real de una muestra en cualquier estado físico de la materia y bajo todas las posibles condiciones atmosféricas o de entorno <sup>[1]</sup>. Indudablemente, la simplicidad de LIBS ha llevado que las investigaciones se diversifiquen en aquellas que buscan mejorar las condiciones de análisis y aquellas que se basan en sus virtudes para explorar nuevas fronteras de estudio, surgiendo de esta manera el análisis de muestras mediante espectroscopía de plasma inducido por láser a escala micrométrica.

Recientemente el análisis a escala microscópica ha tomado una gran importancia, ya que, una muestra heterogénea en composición puede ser estudiada parte por parte sin perder información espacial contenida en ella, permitiendo de esta manera, el análisis de muestras de alto valor cultural como, obras de arte, reliquias arqueológicas o muestras de gran interés científico y de poca disponibilidad: oclusiones en rocas, pistas de semiconductores, muestras biológicas <sup>[2-7]</sup>, etc. El poco volumen de muestra que es necesario para el análisis permite realizar estudios de composición sobre la superficie de las muestras con una resolución lateral o de profundidad espacial que no es posible con los métodos tradicionales <sup>[8]</sup>. Esto último permite obtener un mapa, tanto de superficie como de profundidad de concentración de los analitos con resoluciones micrométricas en muestras donde la homogeneidad es crítica.

Para este fin dos tendencias han surgido dentro de las investigaciones en LIBS: una en la cual, por medio de un microchip láser se induce la formación de un plasma microscópico para el estudio de LIBS <sup>[9,10]</sup>. Y la otra línea seguida en este trabajo, consiste en el empleo de los conceptos de microscopía para generar cráteres que estén cerca de los límites de difracción de la luz empleada <sup>[11-13]</sup>, con puntos focales definidos por parámetros ópticos.

Este trabajo es una pequeña contribución a toda la investigación que en esta área se ha desarrollado a nivel mundial, y está orientado al estudio de una ventaja como lo es, la capacidad de la exploración espacial y el análisis a escala microscópica. Está estructurado en una parte introductoria de conceptos en donde hablaremos sobre la ablación láser, la técnica de LIBS convencional y a escala micrométrica, seguido de su respectivo procedimiento experimental, resultados, análisis y conclusiones.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Ablación Láser

La técnica de Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser o por sus siglas en inglés LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es una técnica de emisión atómica basada en el fenómeno de la ablación Láser, es por ello que a continuación introduciremos algunas nociones básicas sobre el fenómeno de la ablación.

La ablación láser ocurre cuando un pulso o secuencia de pulsos de un láser de alta energía es focalizado sobre una muestra (en cualquier estado físico de la materia). Como resultado de esta interacción, ocurre una explosión instantánea de la materia convirtiendo un volumen finito del material en una fase de vapor conformado por sus constituyentes y pequeñas partículas sólidas y líquidas. Esta fase de vapor a poseer una alta energía cinética, térmica y a las altas presiones existentes conlleva a la posterior formación de un plasma en la región de interacción. La figura 1. Es una interpretación conceptual de la ablación láser.

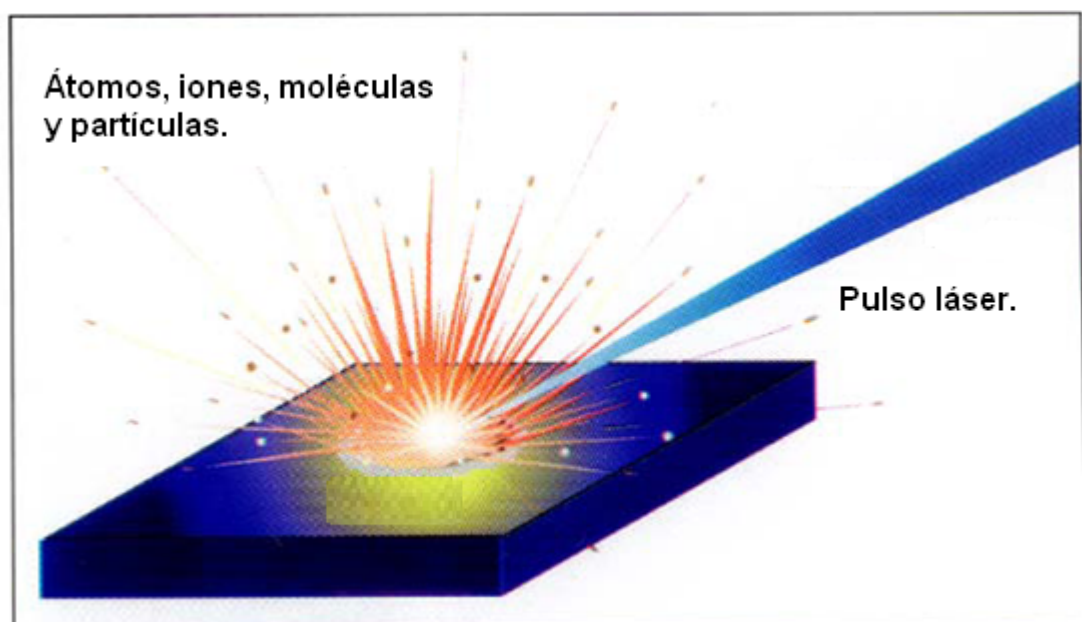


FIGURA 1. Representación conceptual de la ablación láser.

La ablación láser se produce en una complicada serie de procesos físicos que consiste en varios pasos básicos, que podemos agrupar como:

- Interacción láser-materia.
- La remoción de materia de la muestra (ablación)
- La formación de plasma.

El proceso se inicia por la absorción por parte del material de la radiación electromagnética emitida por el láser (figura 2-a). Cuando la radiación láser, es absorbida en la superficie de una muestra, La energía absorbida se convierte rápidamente en calor, dando lugar a la vaporización instantánea de la muestra (ablación). La expulsión de las partículas del material da lugar a la formación de una fase de vapor encima de la superficie (figura 2-b).

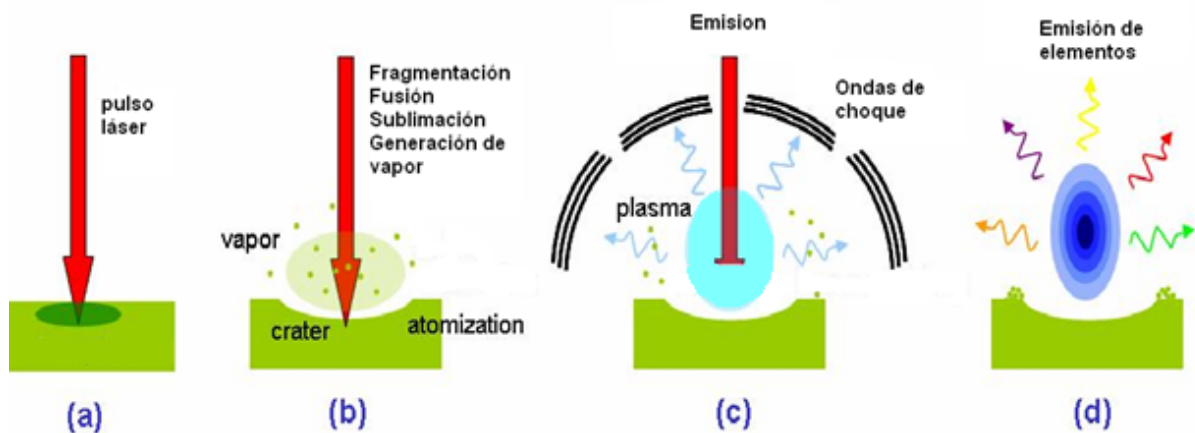


FIGURA 2 . Representación esquemática de los diferentes procesos involucrados en la ablación láser.

En esta fase de vapor existe una gran diversidad de especies encontrándose: fragmentos del material, átomos libres, átomos excitados, átomos ionizados, moléculas, electrones, etc. A pesar de que muchos modelos se han aplicado para estudiar el proceso de formación de la fase de vapor, ninguno ha sido capaz de

describir con exactitud todos los fenómenos que ocurren en conjunto. Por lo que se ha generalizado en dos grandes regímenes que ocurren en la interacción del láser con la materia. Estos dos regímenes <sup>[14]</sup> se conocen como régimen de evaporación y régimen de ablación, y el punto de quiebre de estos dos regímenes, es conocido como “roll-off” ó punto de quiebre.

Cuando la duración del pulso láser es de microsegundos ó mayor y la potencia de irradiación es menor a  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>, la vaporización es el proceso dominante. Es conocido que la velocidad de relajación fotónica es del orden de 0,1 ps, por lo que la energía óptica absorbida es rápidamente convertida en calor. Este calor es disipado rápidamente por el material en un proceso que es más rápido que la duración del pulso, lo que trae como consecuencia un fuerte y rápido calentamiento en una zona muy específica de la muestra, que conlleva a la evaporación del material. En estos casos, la remoción es controlada por fenómenos térmicos, que dependen de la velocidad de disipación térmica a través de la red cristalina del material y de la duración del pulso láser.

El régimen de ablación es una interacción más complicada. A una mayor energía de irradiación, más allá de  $10^9$  W/cm<sup>2</sup> con pulsos láser del orden de nanosegundos o menores, enfocados sobre un punto de algún material, ocurre una explosión. El término “ablación por láser” ha sido adoptado para describir esta interacción que debe sonar mejor que “explosión láser”. Fenomenológicamente el proceso ocurre por el suministro instantáneo de energía que supera a la necesaria para la vaporización del material, por lo que ocurren procesos de absorción de un fotón, de múltiples fotones, así como otros posibles mecanismos que son desconocidos por lo rápido del fenómeno que se encuentra completamente fuera del equilibrio.

Esta explosión que ocurre en el material luego de ser excitado por medio de la radiación láser, es considerada generalmente como no térmica y no se observan elementos fundidos en la superficie del cráter. Sin embargo durante la interacción ablativa, un plasma se inicia en la muestra (figura 2-c), con temperaturas que

pueden exceder los  $10^4$  K. Estas altas temperaturas son debidas al alto grado de ionización, que se encuentra presente en el plasma.

Es importante destacar que, las potencias de densidades dadas para el régimen de vaporización y ablación en el rango de  $10^6$ - $10^9$  W/cm<sup>2</sup> pueden ocasionar procesos de vaporización como de ablación simultánea o mecanismos adicionales que no han sido identificados todavía.

Una vez generado el plasma, sea por un proceso de vaporización o ablativo, las especies del material en el plasma comienzan un proceso de relajación. Es bien conocido que los procesos de relajación de las especies excitadas transcurren básicamente por dos mecanismos: uno radiactivo (en donde hay emisión de fotones) y uno térmico (en donde la especie cede calor al medio). En el caso de un plasma formado por láser, en sus primeros estados cuando aun hay interacción del láser con el material y el plasma (figura 2-c) e inmediatamente después de la no interacción del láser (figura 2-d), los procesos de relajación térmica están muy impedidos debido a las altas temperaturas del plasma, por lo que la forma más eficiente de relajación es la emisión de radiación por parte de las especies excitadas en los primeros microsegundos de la interacción del láser, la cual va disminuyendo, además de que el enfriamiento del plasma permite que tome importancia la relajación térmica.

Cuando el plasma se enfría lo suficiente comienza un proceso de condensación de la materia, revirtiendo el proceso que conllevó a la fase de vapor generándose así una nueva fase sólida que cae sobre la superficie del material.

En las palabras del investigador Richard L. Gordon “la aplicaciones de la ablación láser están superando entendimientos fundamentales” [15]. Sin embargo, una cosa es clara: la espectroscopía de análisis es una tecnología importante para dilucidar el comportamiento de la ablación con láser.

Desde el punto de vista analítico y para los fines de este trabajo, el paso crucial es la generación del plasma, debido a que en este se concentra una muestra en fase de vapor del analito de interés, la cual puede ser estudiada ya sea por la

observación directa de la emisión de sus especies excitadas (LIBS) o por transporte de esta a un analizador como un ICP. Además de ello se ha encontrado numerosas aplicaciones para la ablación con láser, en área de la medicina, aplicaciones industriales, como en una gran cantidad de análisis de la composición elemental de materiales, películas o recubrimientos superficiales, así como también en la limpieza y restauración de objetos de interés patrimonial.

## **2.2. Espectroscopía plasma inducido por láser (LIBS)**

La espectroscopía de plasma inducido por láser, es una técnica que se ha establecido sólidamente para la determinación rápida de la composición elemental de muestra. Se basa en la ablación de un material mediante un pulso láser de corta duración ( $\sim 7$  ns) enfocado sobre la muestra, generando la densidad de energía suficiente como para producir un plasma. El plasma es un evento temporal donde la altura de pico alcanza los 10000-20000 K. En estas condiciones la muestra es convertida en plasma, se rompen los enlaces y se generan átomos e iones electrónicamente excitados. Estas especies excitadas emiten radiación resonante a longitudes de onda específicas del elemento. Así, mediante el análisis espectral de la luz emitida por el plasma, se puede determinar la composición elemental del material. Como sabemos la posición de las líneas en un espectro es característica de los átomos que emiten esa radiación, por lo que en primer lugar podemos tener información cualitativa. Para esto se debe realizar la identificación de las líneas de emisión, basados en las tablas de emisión o en software de identificación de picos que se consiguen comercialmente.

Además de la información cualitativa, en principio la altura y el área de la línea de emisión (intensidad) está relacionada con la densidad numérica de las especies que emiten en la pluma de ablación y por tanto, está relacionada con la concentración del elemento específico en el material abledo.

Recordemos que la intensidad integrada de una línea de emisión para una especie sola presente en el plasma, en un estado de equilibrio termodinámico local puede ser descrita según Goddard y Loge. La ecuación nos indica que la intensidad de la línea de emisión depende de varios parámetros espectroscópicos como lo es la temperatura electrónica del plasma  $T_e$ .

$$I_w^{ik} = N \frac{h\omega g_i A_{ik} e^{-\left(\frac{E_m}{KT_e}\right)}}{8\pi^2 Z(T_e)} \quad [1]$$

donde  $I_w^{ik}$  es la intensidad de la línea de emisión a una frecuencia  $\omega$  correspondiente a la transición del estado cuántico superior  $i$  al inferior  $k$ ;  $N$  es la densidad numérica de las especies en el punto de observación;  $h$  es la constante de Planck;  $g_i$  es el peso estadístico del estado  $i$ ;  $A_{ik}$  es la probabilidad de transición para una emisión espontánea del nivel fundamental;  $K$  es la constante de Boltzmann.

Con esta aproximación podemos obtener información cuantitativa sobre la muestra a partir del espectro de emisión obtenido por LIBS. Además de poder obtener la temperatura electrónica del plasma en caso de ser de interés, tal y como lo muestra Salcedo et al <sup>[16]</sup>. Estos investigadores realizaron un gráfico de Boltzmann,

donde  $\ln\left(\frac{I_w^{ik} \lambda}{g_i \cdot A_{ki}}\right)$  es graficado versus  $E_k$ , lo cual les permite calcular la  $T_e$

como el inverso de la pendiente, tal como se muestra en la figura 3.



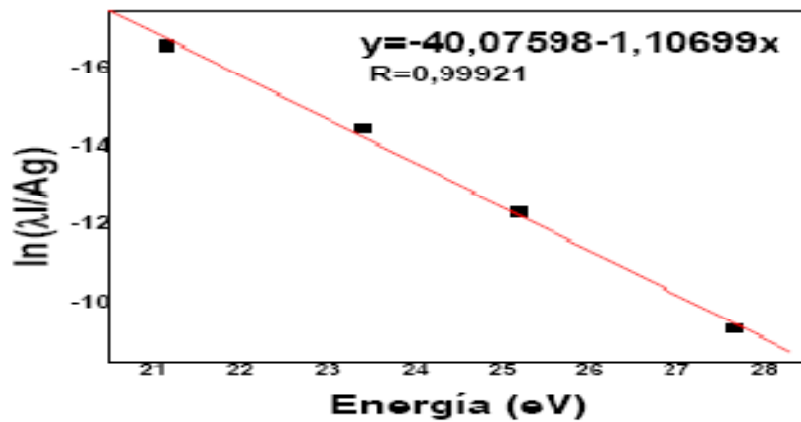


FIGURA 3. Gráfico de Boltzmann para la determinación de la temperatura electrónica de un plasma [ref 16]

Para obtener una información cuantitativa más confiable que considere las características de la muestra, debemos emplear sistemas de calibración, lo cual implica emplear muestras de referencia, que nos permitan realizar curvas de calibración para el analito de interés en el rango de concentraciones indicado.

Esta técnica posee importantes ventajas sobre otras técnicas analíticas convencionales, entre las que podemos destacar:

1. No es necesaria la preparación inicial de la muestra o en el peor de los casos es muy poca, en comparación con los métodos de digestión o estándares de análisis. Lo cual garantiza que la muestra no se contamine.
2. La metodología del análisis es independiente del estado físico de la materia, ya sea esta gas, líquida o sólida, conductora o no.
3. Permite el análisis en tiempo real si se emplean láseres de alta frecuencia, ya que cada pulso láser permite tener información de la

muestra, por ejemplo con un láser de 10 Hz, podemos analizar la muestra cada 0,1 seg.

4. Es considerada una técnica no destructiva, ya que, solo una pequeña cantidad, en el orden de los microgramos es requerida para realizar un análisis espectroquímico.
5. Permite la incorporación de fibras ópticas para transportar la radiación de excitación y recoger la radiación emitida por la muestra, lo cual facilita el análisis remoto y/o el análisis in situ de la muestra.

A pesar de estas evidentes ventajas de la técnica de LIBS al principio no contó con la aprobación de los investigadores, debido a que esta ofrecía muy pobres resultados en precisión, exactitud, reproducibilidad y límites de detección, en comparación con las demás técnicas de análisis. La técnica LIBS presenta grandes inconvenientes para el análisis de elementos específicos ya que la intensidad de emisión depende mucho de los efectos de matriz, el fraccionamiento y el particulado que se genera en el plasma y sobre la muestra, deteriorando las condiciones del análisis. Otro gran inconveniente de LIBS es que en condiciones atmosféricas estándares, el plasma se encuentra muy confinado, por lo que su temperatura interna puede alcanzar las decenas de miles de kelvin, haciendo que el plasma se comporte como un irradiador de cuerpo negro, emitiendo un amplio rango de longitudes de onda en un continuo (emisión bremsstrahlung) ocasionando serias interferencias espectrales por emisión de fondo.

La emisión continua y la emisión discreta, de átomos (I) e iones (II), decae con el tiempo a diferentes velocidades. Mientras la emisión continua decae rápidamente a los pocos microsegundos, la emisión discreta persiste fuertemente en el orden de las decenas de microsegundos. La emisión de plasma puede, por lo tanto, ser resuelta tanto espectral como temporalmente para dar lugar a un espectro que contiene las líneas de emisión atómicas correspondientes a los átomos

presentes en el volumen del plasma. El uso de cámaras constituidas por dispositivos de carga acoplada (CCD) intensificadas (ICCD), con facilidades para utilizar compuertas temporales, como detectores, unidas a un espectrógrafo con red Echelle, ofrece la posibilidad de una combinación de alta resolución temporal y espacial y una cobertura amplia de longitudes de onda.

Se han realizados estudios para mejorar las figuras de mérito de la técnica LIBS basados en la selección de la longitud de onda del haz de excitación <sup>[17]</sup> que interactúan con la materia a analizar. Numerosos investigadores han encontrado que a medida que la energía por fotón es mayor, la eficiencia de la remoción de material es mayor, además de que disminuye los efectos térmicos sobre la muestra lo cual permite tener una mejor reproducibilidad en el estudio.

La poca reproducibilidad, los límites de detección relativamente altos con respecto a otras técnicas han hecho que muchos trabajos en los últimos años se centraran en la utilización de la ablación láser como un sistema de introducción de muestras sólidas a sistemas del tipo ICP-Óptico e ICP-Masas, potenciando de esta forma el empleo de la ablación. Sin embargo, durante los últimos años las investigaciones sobre la técnica de espectroscopia de plasma inducido por láser se han diversificado, enfocándose en las ventajas de la técnica para el análisis de muestras sólidas, estudiando de esta manera los alcances de LIBS en la escala microscópica, y reforzando su característica como técnica de análisis no destructiva y su potencialidad para el análisis superficial de materiales compuestos.

A mediados de los años 90 Geertsen et al <sup>[18]</sup> demostraron la utilidad de usar energías de pulso láser entre 30-70  $\mu\text{J}$  para el micro análisis de aleaciones de aluminio. Los investigadores usaron pulsos láser a una longitud de onda de 266 nm para llevar a cabo una variedad de estudios, como el límite de detección de elementos minoritarios en la matriz de aluminio, desviación estándar relativa, resolución lateral, etc. Geertsen y colaboradores observaron una fuerte dependencia de la reproducibilidad en las mediciones con respecto a las fluctuaciones de la

energía del láser, sin embargo lograron una reproducibilidad de 8% mediante el uso de una fuente láser estable. Además, los investigadores obtuvieron límites de detección alrededor de 4 ppm de Mg y 40 ppm de Cr, atribuyendo la alta sensibilidad al eficaz acoplamiento entre el rayo láser y la superficie sólida de la muestra, originando de esta manera cráteres de 5  $\mu\text{m}$  de profundidad y 6  $\mu\text{m}$  de resolución lateral. Resultados como los de Geertsen y otros investigadores marcaron la pauta para el crecimiento de un nuevo modelo en el análisis de muestras a escala micrométrica mediante la espectroscopía de plasma inducido por láser, es por ello que introduciremos una breve descripción sobre este tema.

### **2.3. LIBS a escala de micro cráteres.**

Micro-LIBS ( $\mu\text{LIBS}$ ) es una nueva área en crecimiento de la espectroscopía de plasma inducido por láser, la cual emplea  $\mu\text{J}$  de energía para la excitación del plasma de emisión. Tales energías ( $\mu\text{J}$ ) en los pulsos láser son requeridos para llevar a cabo microanálisis de superficies de materiales en 1, 2 o 3 dimensiones con resolución espacial a escala de micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) lateralmente y en el orden de nanómetros (nm) en profundidad. Estos pulsos permiten tomar muestras de volúmenes muy pequeños ( $\sim 10\text{-}1000 \mu\text{m}^3$ ) y masas alrededor de 10 pg-ng. Así una muestra heterogénea en composición puede ser estudiada por secciones de la misma sin perder la información espacial contenida en ella. Esta técnica es aplicable donde modestos límites de detección, bajo costos o sistemas portables son requeridos.

El desarrollo de  $\mu\text{LIBS}$  ha sido impulsado por dos factores:

1. Reforzar las características de LIBS como técnica de análisis no destructiva.
2. Potencial el análisis superficial de materiales compuestos <sup>[19]</sup>.

Con respecto a lo antes mencionado, es importante acotar que, muchos investigadores han usado los principios de la técnica de Micro-LIBS para el análisis de diversos materiales. Febre y colaboradores <sup>[20]</sup> realizaron estudios sobre el crecimiento de corales debido a la adición de carbonato de calcio pelicular. Estos estudios fueron realizados mediante la técnica de micro LIBS, para comprobar su potencialidad para tal aplicación. El aparato para realizar el estudio, tenía una resolución lateral de 5  $\mu\text{m}$  por cada disparo láser; además de ello estaba compuesto por un microscopio, junto con un láser Nd-YAG a una longitud de onda de 266 nm, una energía entregada por pulso de 4mJ y una cámara de adquisición. Obtuvieron concentraciones para el contenido de calcio entre 400 y 600 mmol/mol. Los investigadores llegaron a la conclusión, que durante el crecimiento del coral hay una heterogeneidad evidente en función del tiempo para el calcio. Estas variaciones mostraron la posibilidad de utilizar esta técnica ( $\mu\text{LIBS}$ ) para estudios esclerocronológicos (estudio para la interpretación de marcas de crecimiento en piezas óseas).

Una de las importantes ventajas de  $\mu\text{LIBS}$  para el microanálisis de muestras sólidas, es el tamaño del punto de ablación en comparación con LIBS convencional. Varios grupos de investigadores han estudiado las dimensiones del cráter en función de la energía del pulso láser, encontrando que mientras menor es la intensidad de radiación la intensidad de las líneas de emisión disminuye, esto último como una consecuencia de que en el plasma hay una menor cantidad de analito por lo que la emisión es más pobre.

En tal sentido, Sallé y colaboradores en 1999 <sup>[21]</sup>, llevaron a cabo estudios sobre el diámetro del cráter, el volumen de ablación y la expansión del plasma por la interacción con el pulso láser a energías de 0,01 y 4 mJ. La resolución espacial para los cráteres formados en la superficie midieron 0,1  $\mu\text{m}$  longitudinalmente y 0,5  $\mu\text{m}$  de manera transversal. Además observaron que, no solo la absorción del láser, sino también la dispersión y reflexión en el plasma son factores limitantes para la ablación eficiente con rayos láser bien enfocados.

Para alcanzar estas escalas se debe adentrar a nociones y conceptos relativos a microscopía desde el punto de vista óptico. Es por este hecho que introduciremos una breve explicación sobre una variante de la técnica de microscopía conocida como microscopía confocal, la cual nos ayudará al desarrollo del instrumental necesario para el trabajo experimental.

#### **2.4. Microscopía confocal.**

La microscopía es la técnica de producir imágenes visibles de estructuras o detalles demasiado pequeños para ser percibidos a simple vista y se remota a los tiempos de Galileo con la primera creación de lentes ópticas a partir de cristales de rocas, siendo el microscopio el instrumento a cargo de la generación de estas imágenes.

El tipo de microscopio más utilizado es el microscopio óptico, que se sirve de la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto.

El microscopio óptico común está conformado por tres sistemas:

1. El sistema mecánico, está constituido por una serie de piezas en las que van instaladas las lentes que permiten el movimiento para el enfoque.
2. El sistema óptico, que comprende un conjunto de lentes dispuestas de tal manera que produce el aumento de las imágenes que se observan a través de ellas
3. El sistema de iluminación, el cual comprende las partes del microscopio que reflejan, transmiten y regulan la cantidad de luz necesaria para efectuar la observación a través del microscopio.

Existen varios tipos de microscopios pero los más comunes son los que se conocen como microscopios compuestos, que es un instrumento óptico que se emplea para aumentar o ampliar las imágenes de objetos y organismos no visibles a simple vista, el cual dispone de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. El poder resolutivo de este tipo de microscopio depende de la longitud de onda utilizada y de una propiedad óptica de la lente conocida como apertura numérica. Como la longitud de onda habitualmente está fijada, la resolución de un objeto es función de la apertura numérica; cuanto mayor sea la apertura, el objeto resuelto será más pequeño. Hay una correspondencia aproximada entre el aumento de un objetivo y su apertura numérica, de tal modo que las lentes con mayores aumentos habitualmente tendrán mayores aperturas numéricas. (El valor de la apertura está marcado al lado de la lente).

La idea de usar un conjunto de lentes se basa en aprovechar el poder de amplificación de cada una y obtener un aumento mayor. En su forma más sencilla consiste de dos lentes convergentes. La lente más cercana al objeto, de distancia focal  $f_1$ , se denomina objetivo. La segunda lente, a través de la cual se observa, se utiliza como lupa, y se llama ocular. Llamaremos  $f_2$  a la distancia focal del ocular. La distancia entre los focos  $f_1'$  (foco imagen) y  $f_2$  (foco objeto) se llama longitud del tubo  $d$ . En general la longitud del tubo se fija en un valor que está entre los 16 y los 30 centímetros. El objetivo forma una imagen real invertida del objeto y el ocular (lupa), se ajusta para que esta imagen se forme justo en su foco, de forma de dar una imagen virtual, derecha, de la imagen del objetivo, y situada en el infinito. En conclusión, la imagen final se ve en el infinito e invertida.

Todos estos microscopios se basan entonces en colocar un objeto a una distancia mayor que la distancia focal de la lente objetiva que se conoce como distancia del plano de imagen y es característica de cada conjunto de lentes objetivas-oculares y del microscopio en si ya que depende también de la distancia entre las lentes que por lo general es fija en cada microscopio.

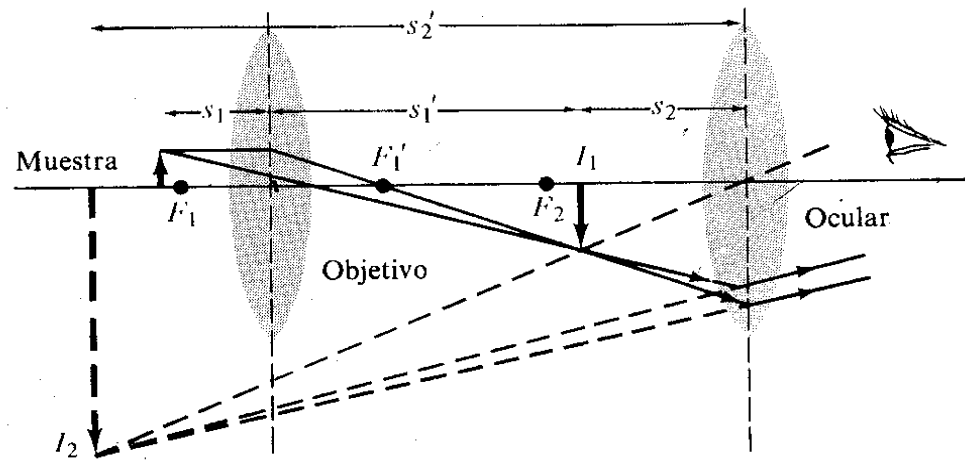


FIGURA 4. Esquema de las lentes de un microscopio compuesto.

La figura 5. Nos muestra un microscopio compuesto con iluminación lateral que se emplea en el caso de que las muestras no sean transparentes a la luz visible. Este tipo de microscopio puede generar imágenes con ciertas distorsiones, que son debidas a lo que se conoce como aberraciones. Las aberraciones pueden ser esféricas, que son debidas a la curvatura de las lentes y cromáticas que son debidas a el hecho de que las distancias focales de las lentes depende de la longitud de onda y al emplearse luz blanca visible no todas las longitudes se encuentran en el mismo plano focal y esta ligera desviación causa la aberración cromática. Siendo este principio la base para el desarrollo del microscopio confocal.



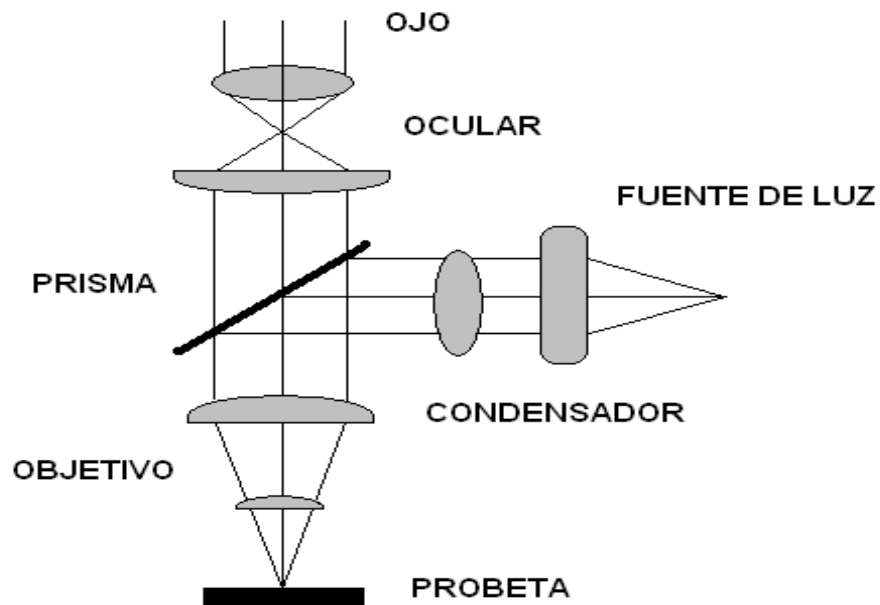


FIGURA 5. Diagrama de un microscopio compuesto.

La microscopía confocal es una mejora de las técnicas clásicas de microscopía óptica, resultando de gran interés para diversas ramas de la ciencia tales como medicina, biología, materiales, geología, etc. Su éxito se debe a la obtención de imágenes de mayor nitidez y contraste, mayor resolución vertical y horizontal y a la posibilidad de obtener “secciones ópticas” de la muestra, permitiendo su estudio tridimensional. En las técnicas clásicas de observación en microscopía óptica, la luz interactúa con la muestra a varias profundidades por lo que la imagen que llega al observador presenta áreas borrosas debido a la luz procedente de zonas fuera del plano de enfoque, lo que produce una degradación en el contraste y resolución de la imagen. El principio de la microscopía confocal se basa en eliminar la luz reflejada procedente de los planos fuera de foco. Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores.

La figura 6. Nos muestra un esquema de la configuración estándar de un microscopio confocal, en donde podemos observar que la luz fuera de foco no atraviesa el pinhole o diafragma.

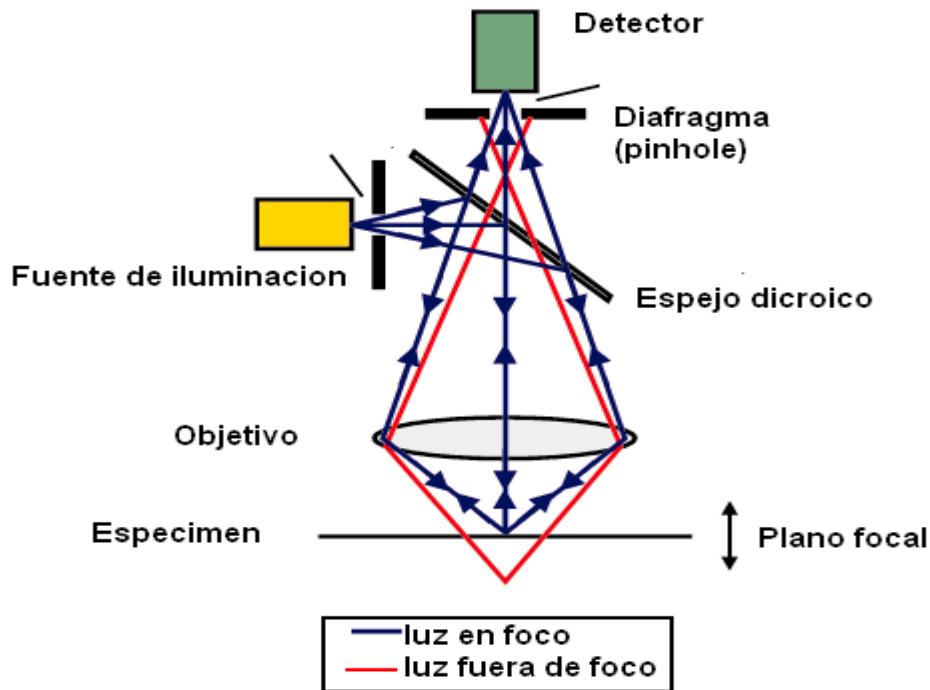


FIGURA 6. Esquema de un microscopio confocal.

La resolución de este tipo de microscopio está asociada directamente a la resolución máxima que puede alcanzarse en el punto focal, es decir, mientras más pequeño el punto focal más resolución va a tener el microscopio y obviamente también está ligada a la parte mecánica de desplazamiento y reconstrucción de la imagen pero esa parte no es de importancia para los fines de este trabajo.

Es importante acotar que en este trabajo no se intenta reconstruir imágenes ubicadas en el plano focal, por el contrario la idea de que el menor punto de impacto o spot se encuentre en el plano focal de la lente objetiva, nos indujo a utilizar la configuración confocal para tener el plano de ablación de la muestras.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo General**

Este trabajo de investigación está enfocado en el análisis de muestras sólidas en el orden de los microgramos, mediante la espectroscopía de plasma inducida por láser, reforzando de esta manera su característica como técnica de análisis no destructiva, por lo tanto nuestro objetivo principal fue el diseño, construcción y evaluación de un sistema de micro-ablación láser para el análisis de muestras sólidas.

#### **3.2. Objetivos específicos.**

Estudiar la correlación lineal entre el diámetro del cráter y la intensidad de la emisión emitida por el plasma con respecto a la energía de radiación del haz láser sobre la muestra.

Obtener curvas de calibración mediante el análisis de la radiación emitida por el plasma y la correlación entre ellas a través del uso estándares.

Estudiar las figuras de méritos correspondientes como se menciona a continuación: sensibilidad, reproducibilidad, exactitud, límites de detección y de cuantificación, para el análisis químico cuantitativo.

#### 4. PARTE EXPERIMENTAL

El propósito de este trabajo fue construir un sistema que permita crear cráteres de ablación en el orden de los micrómetros para el estudio de muestras sólidas. Para este fin se desarrollo, empleando como base la configuración de un microscopio confocal un sistema de ablación en donde la muestra se situará en el plano focal del haz. La figura 7 nos muestra el diagrama del montaje experimental empleado.

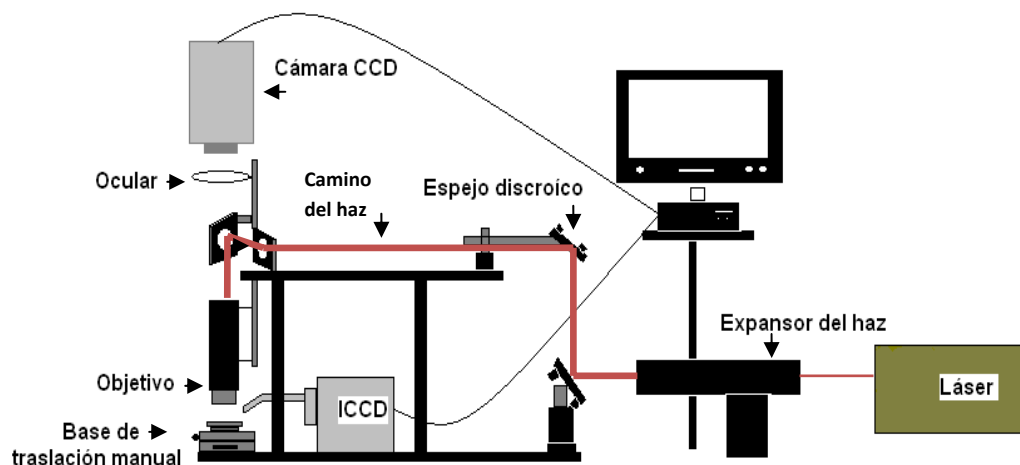


FIGURA 7. Diagrama del montaje experimental.

Como fuente de ablación se empleó un láser Nd-YAG, marca Continuum, modelo: Surelite I-10, el cual genera trenes de pulso de frecuencia máxima de 10 Hz, pero que puede ser variada a voluntad y con una duración temporal de 5 a 7 ns, y energía máxima de 450 mJ en su radiación fundamental (1064 nm), 250 mJ en su segundo armónico (532 nm), y 65-100 mJ en su tercer armónico (355 nm). Es importante mencionar que debido a que el haz láser tenía un diámetro de salida de unos 3 mm, se empleó un sistema de acondicionamiento del haz, mediante el uso de

un amplificador de 2X para expandir el diámetro del haz del láser de 3 mm a 6 mm, y así asegurar que el haz láser cubriera de manera más efectiva la lente objetiva y obtener un perfil del haz más homogéneo.

Seguidamente, la radiación del láser fue dirigida empleando espejos dicróicos de alta energía y adecuados a la longitud de onda de trabajo (1064 nm). Inmediatamente, el haz láser es enfocado sobre la muestra por medio de un objetivo de alta energía de 20X, marca: Nikon, modelo ELWD, con una apertura numérica de 0,40. Es importante acotar, que la muestra es colocada sobre una base de traslación manual de 2 ejes XY, la cual permitía una traslación en cada eje de 15 mm. Además de ello, la muestra estaba colocada en el plano focal de la lente objetiva y no sobre el plano de imagen, como generalmente se trabaja, esto con la finalidad de darle un carácter confocal al montaje experimental.

Debido a la escala del tamaño de los cráteres con la cual se trabajó, es de suma importancia observar la posición del haz de ablación sobre la muestra y esto se construyó empleando una cámara fotográfica, marca Panasonic, modelo: WV-CP240, a la cual se le colocaron una serie de lentes de corrección para que ajustara su imagen a través de la lente objetiva y un sistema de iluminación. Es importante destacar que el montaje empleado no aísla la muestra del medio ambiente ya que no se emplearon cámaras especiales de ablación ni sistemas de enriquecimiento o vacío de la atmosfera circundante.

Finalmente la emisión del plasma era colectada mediante una fibra óptica colocada a 45 grados con respecto al eje del plasma. El otro extremo de la fibra óptica es conectado al sistema de detección y análisis espectral. Este consiste en un espectrómetro provisto de una red echelle, marca ANDOR, modelo: ME5000, y equipado con una cámara intensificada ICCD, marca Andor, modelo: ISTAR. Los

espectros fueron procesados utilizando el programa Andor SOLIS 4.6.5.0 que provee Andor.

#### 4.1 Muestras y Condiciones Empleadas

Se emplearon como estándares para la ablación una serie de aleaciones metálicas con base en Cobre, y Cinc. Así como también se emplearon wafles de Silicio tipo N como material de prueba. La tabla 1 nos muestra la composición certificada de las muestras empleadas. Podemos observar que los estándares presentan una serie de elementos en común, los cuales fueron seleccionados como analitos para el desarrollo del trabajo. Estos elementos son Plomo, Hierro y Cobre.

Tabla 1. Composición de los estándares empleados como blancos de ablación.

SRM	SRM	%Cu	%Al	%Mg	%Fe	%Pb	%Cd	%Cr	%Ni	%Si	%Zn
NIST625	Zn	0.034	3.06	0.07	0.036	0.0014	0.0007	0.0128	0.0184	0.017	96.7181
BCS551	Cu	87.4	0.052		0.2	0.8			0.76	0.018	0.7400
BCS552	Cu	87.7	0.023		0.1	0.63			0.56	0.019	0.3500
BCS553	Cu	87	0.017		0.056	0.47			0.44	0.022	0.4900
BCS554	Cu	87.4	0.005		0.022	0.34			0.22	0.038	0.2200
BSC555	Cu	87.1	<0.005		0.01	0.24			0.11	0.036	0.1600
BCS556	Cu	86.4	<0.005		0.004	0.16			0.0014	<0.005	0.0900

Las condiciones experimentales empleadas fueron para el haz de excitación una longitud de onda de 1064 nm (región infrarrojo), con una variación de energía que fue variada desde 8 mJ a 50 mJ.

## 4.2 Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental lo podemos dividir en tres grandes bloques como se presenta a continuación:

1. Optimización de los parámetros experimentales.
2. Estudio de la influencia de la radiación láser sobre la muestra.
3. Determinación de las figuras de méritos

Para lograr la optimización de los parámetros experimentales nos enfocamos principalmente en dos factores, crear el menor cráter posible y lograr la mayor intensidad de señal a través de dicho cráter. Una vez logrado la optimización de los parámetros experimentales y establecido el sistema de ablación láser, se procedió a la evaluación de sus potencialidades mediante el análisis de dos estándares (NIST-626 y BCS551), en los cuales se realizaron cráteres a distintas energías comprendidas entre 7 y 50 mJ. Posteriormente se midió el diámetro de los cráteres formados mediante un interferómetro de luz blanca, marca: Zygo, lo cual permitió estudiar la influencia de la intensidad de radiación láser con respecto al diámetro de del cráter, y su efecto sobre dos estándares con matrices diferentes.

En cuanto a la adquisición de los espectros, Es importante acotar que, se utilizaron parámetros operacionales del sistema, reportados en el trabajo de investigación de V. Piscitelli y colaboradores <sup>[22]</sup>. Estos parámetros operacionales fueron, el tiempo de retraso ( $t$ ), que nos indica el retraso con respecto al disparo con que debe comenzar la adquisición de la señal y en segundo lugar el ancho de la ventana temporal de observación ( $\Delta t$ ) que nos indica durante cuanto tiempo se va a adquirir la señal. A continuación se presenta en la tabla 2 los parámetros usados para el trabajo de investigación.

Finalmente, el estudio de las figuras de méritos se realizó mediante el uso de la serie de los estándares de BCS(551-556), en la cual se realizó una curva de

calibración para los elementos de plomo y hierro. Es importante acotar que el estándar BCS554 se trató como una muestra por lo que ésta no se utilizó para la realización de las curva de calibración.

Tabla 2. Parámetros experimentales usados en el análisis de micro-LIBS.

Elemento	t (ns)	$\Delta t$ ( $\mu s$ )	$\lambda$ (nm)	Energía (mJ)
Cu	850	1	324,9	7-50
Zn			472,2	
Pb			405,8	
Fe			406,4	



## **5. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

De acuerdo a la metodología experimental descrita anteriormente, podemos dividir nuestra discusión en tres grandes bloques: la optimización de los parámetros experimentales, seguida del estudio de la ablación láser en las condiciones de confocalidad sobre la muestra y por último, el estudio de las figuras de mérito analíticas de la técnica en condiciones de micro-cráteres.

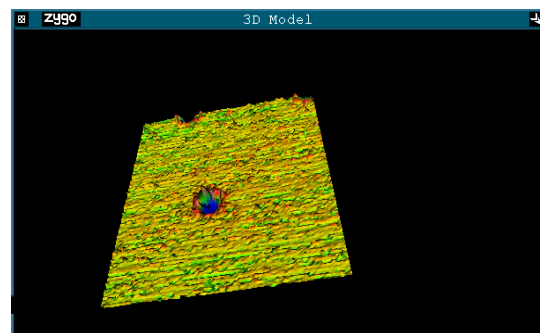
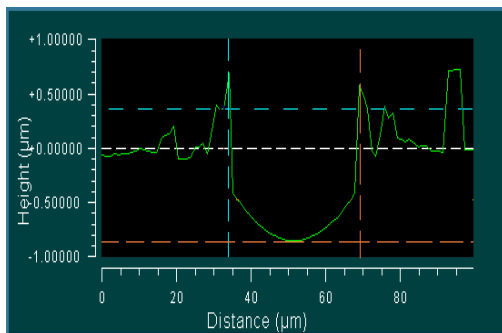
### **5.1 Optimización De Parámetros Experimentales.**

Para encontrar la condición óptima de los parámetros experimentales se tomaron en cuenta dos condiciones, una donde se logrará crear el menor cráter posible sobre la muestra y en segundo lugar lograr la mayor intensidad de señal en esas condiciones de ablación. Esto último, colocando la fibra óptica a 45 grados con respecto al eje del plasma y a una altura donde se permitiera captar la mayor intensidad de luz del plasma.

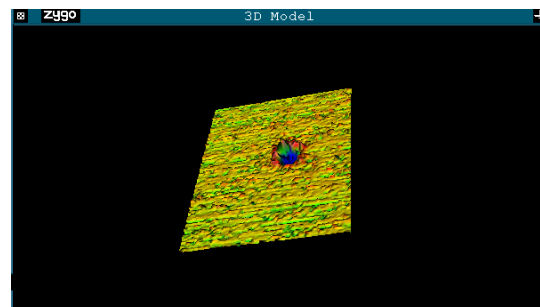
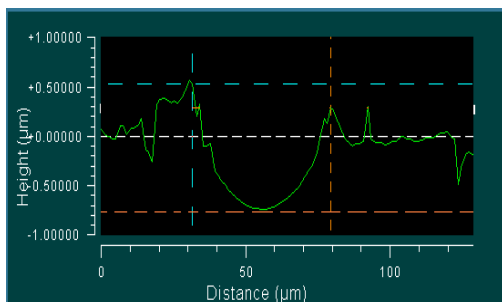
### **5.2 Influencia de la intensidad de radiación del láser con respecto al diámetro del cráter producido sobre la muestra.**

El estudio de micro-cráteres se realizó empleando los estándares de NIST-626 y BCS551. La elección de estos estándares, se debió en un principio al estudio de la dependencia del diámetro del cráter con respecto a la energía del haz del láser sobre la muestra, así como también se comparó la dureza de ambos estándares a una energía determinada, reflejando esta propiedad en el diámetro del cráter producido por la ablación láser.

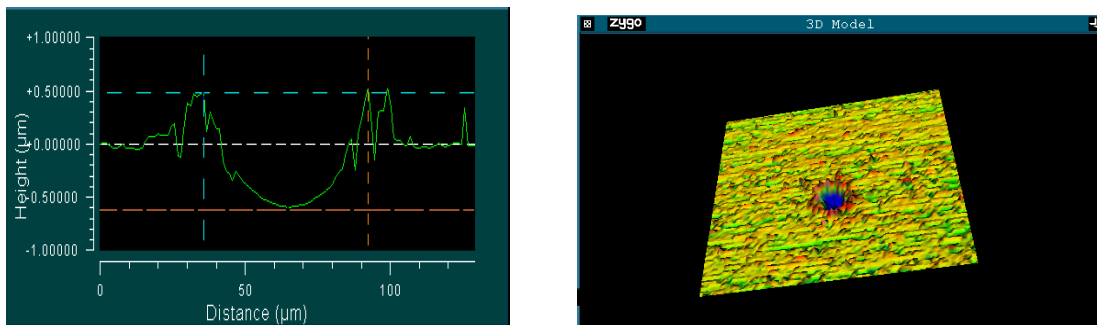
Como se explicó en el procedimiento experimental, se realizaron una serie de 4 cráteres por cada energía del haz de excitación y posteriormente se midieron las dimensiones físicas del cráter empleando un interferómetro de luz blanca. La figura 8 nos muestra una imagen de los cráteres generados en diferentes condiciones de energía para el estándar BCS551. La figura 8.a es uno de los cráteres generados empleando 7,72 mJ de energía, b) corresponde a una energía de 20,32 mJ y c) corresponde a 30,8 mJ.



Diámetro del cráter =  $33 \pm 3 \mu\text{m}$



Diámetro del cráter =  $50 \pm 1 \mu\text{m}$



Díámetro del cráter =  $58 \pm 1 \mu\text{m}$

FIGURA 8. Micro cráteres de ablación obtenidos a diferentes energías, empleando una longitud de excitación de 1064 nm, para el estándar BCS551 a) 7,72 mJ; b) 20,32 mJ; y c) 30,8 mJ.

Es evidente la influencia de la intensidad de radiación sobre el diámetro del cráter y la remoción de material sobre la superficie de la muestra.

Mediante la teoría paraxial de haces, la cual nos dice que la resolución axial de un haz de radiación en su punto focal no depende de la intensidad de radiación, según nos indica la ecuación paraxial [2] para el cálculo del menor diámetro del punto focal.

$$S = 2M^2 \frac{\lambda}{\pi NA^{obj}} \quad [2]$$

donde  $S$  es el diámetro del punto focal,  $NA^{obj}$  es la apertura numérica de la lente objetiva,  $M^2$  es el factor de calidad del haz el cual varía de 0 a 1 y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente. En nuestras condiciones experimentales, tenemos que el diámetro del punto focal ( $NA=0,4$ ;  $\lambda=1064$  nm y asumiendo un  $M^2=1$ ) es de  $1,7 \mu\text{m}$ . Esta predicción, pareciera indicar que el tamaño de los cráteres debe encontrarse por valores superiores o iguales al demarcado por el mismo límite de difracción de la luz; lo que no considera este cálculo es la intensidad de la radiación y como esta afecta el tamaño del cráter generado. Por lo que se estudió la

influencia de la energía del haz láser incidente sobre la muestra y como afecta esta el tamaño del cráter de ablación.

En la figura 9, se puede apreciar una correlación lineal positiva entre el diámetro del cráter y la intensidad de radiación sobre la muestra, donde a medida que se aumenta la energía del haz del láser aumenta el diámetro del cráter formado. El tamaño de los cráteres obtenidos fueron de alrededor de 33-68  $\mu\text{m}$  de diámetro, con energías de láser que iban desde 7,72 - 46,40 mJ respectivamente. Si bien estos valores de tamaños de cráteres son mayores a los predichos, se espera que para trabajos con energías en el orden de los microjoules se generas un quiebre en la curva la cual tienda a el valor predicho, tal y como se reporta en investigaciones anteriores <sup>[22]</sup>.

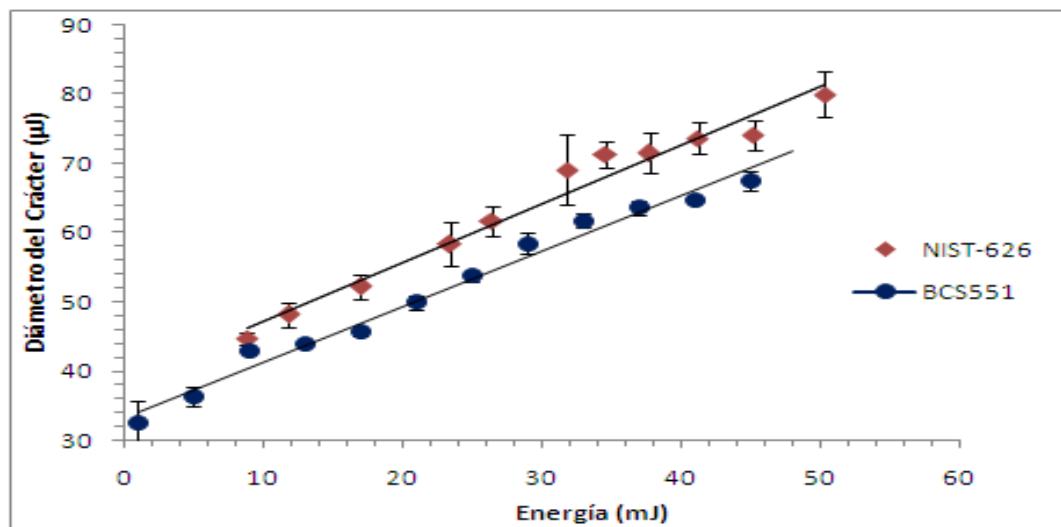


FIGURA 9. Diámetro del cráter versus la intensidad de radiación, para los estándares BCS551 y NIST-626

Observando la correlación lineal que presenta el tamaño de los cráteres con la intensidad de radiación sobre la muestra, se procedió a estudiar como afecta la energía de la radiación láser sobre diferentes matrices, para ello se comparó el

tamaño de los cráteres producidos sobre dos estándares, constituidos por matrices diferentes, uno con una matriz de cinc (NIST-626) y el otro con una matriz de cobre (BCS551), en la tabla 1 se puede observar las concentraciones de estos estándares.

La figura 9, muestra como se ve afectado el diámetro del cráter con la intensidad de la radiación para los dos estándares mencionados anteriormente, observándose una diferencia en la pendiente de las curvas. Ahora, si tomamos una misma energía para ambos casos, obtendríamos un mayor cráter para el estándar de cinc en comparación con el que se obtendría para el estándar de cobre.

Estas observaciones están acorde con la dureza de cada elemento, ya que el Cinc presenta una dureza de 2,5 mientras que el Cobre una dureza de 3,0 en la escala de Mohs. Una posible respuesta para este hecho, es el fenómeno de interacción laser-materia, donde es más susceptible la remoción de material sobre una muestra con una dureza más baja, ya que, esta depende de los enlaces entre los átomos que forman la estructura del material, es decir, en metales en estado sólido, los átomos se encuentran empaquetados relativamente muy juntos en una ordenación sistemática o estructura cristalina, de este modo, dichas estructuras densamente empaquetadas se encuentran en disposiciones u ordenamientos de energía cada vez más baja y estable.

### **5.3 Influencia de la cantidad de material removido con respecto a la intensidad de emisión.**

Siendo el interés principal el análisis de la radiación emitida por el plasma estudiamos como era la intensidad de emisión en función del tamaño de cráter que se generaba sobre el estándar. Los resultados de este estudio se muestran en la figura 10, en donde se aprecia claramente que mientras mayor es el cráter mayor es la intensidad de las líneas de emisión (correlación curvilínea positiva). La señal de

emisión es una función de la cantidad de material removido de la muestra. El número de átomos y la temperatura del plasma definen el grado de excitación de los átomos presentes y en consecuencia la magnitud de la emisión.

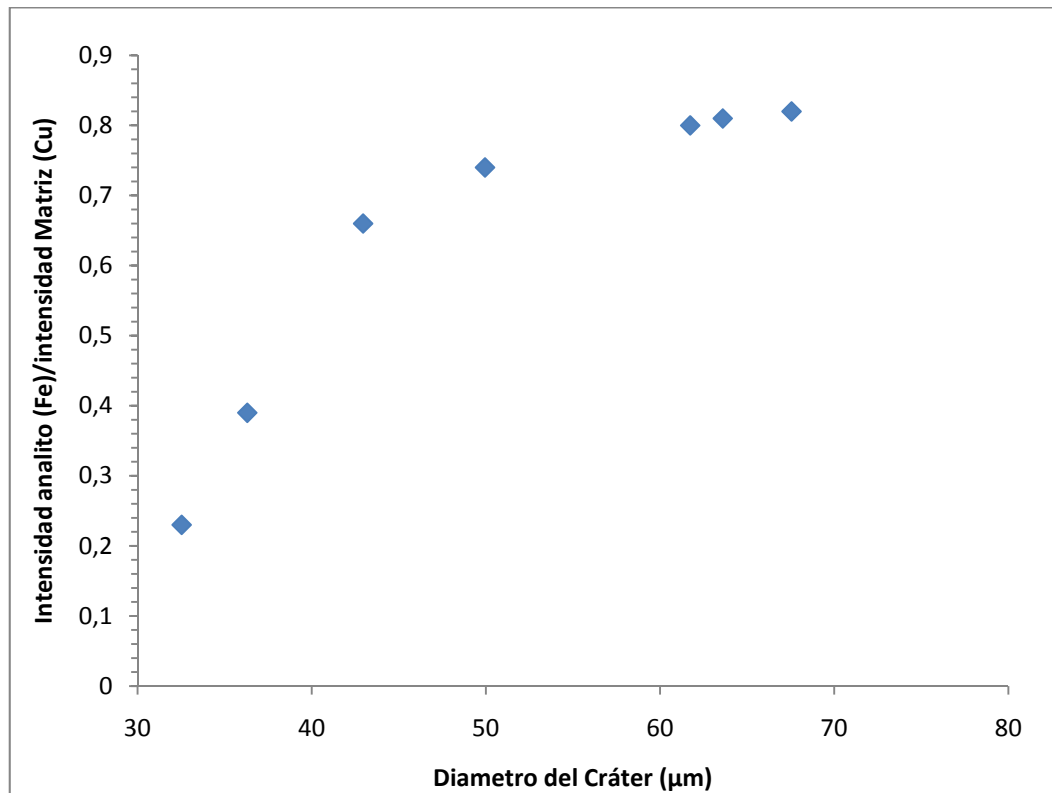


FIGURA 10. Relación entre las intensidades del analito y la matriz en función del diámetro del cráter, para el estándar BCS551.

#### 5.4 Estudio De Las Figuras De Merito Analíticas

La figura 11 nos muestra el espectro de emisión en la región del visible del estándar BCS551. En este espectro se identifican las líneas empleadas en las curvas de calibración para la serie de estándares BCS551 a la BCS556 (Tabla 1). El estudio de las figuras de merito analíticas para la serie de estándares BCS551 a BCS556 se llevó a cabo a un tamaño de cráter de 53µm y una longitud de onda del láser de 1064 nm.

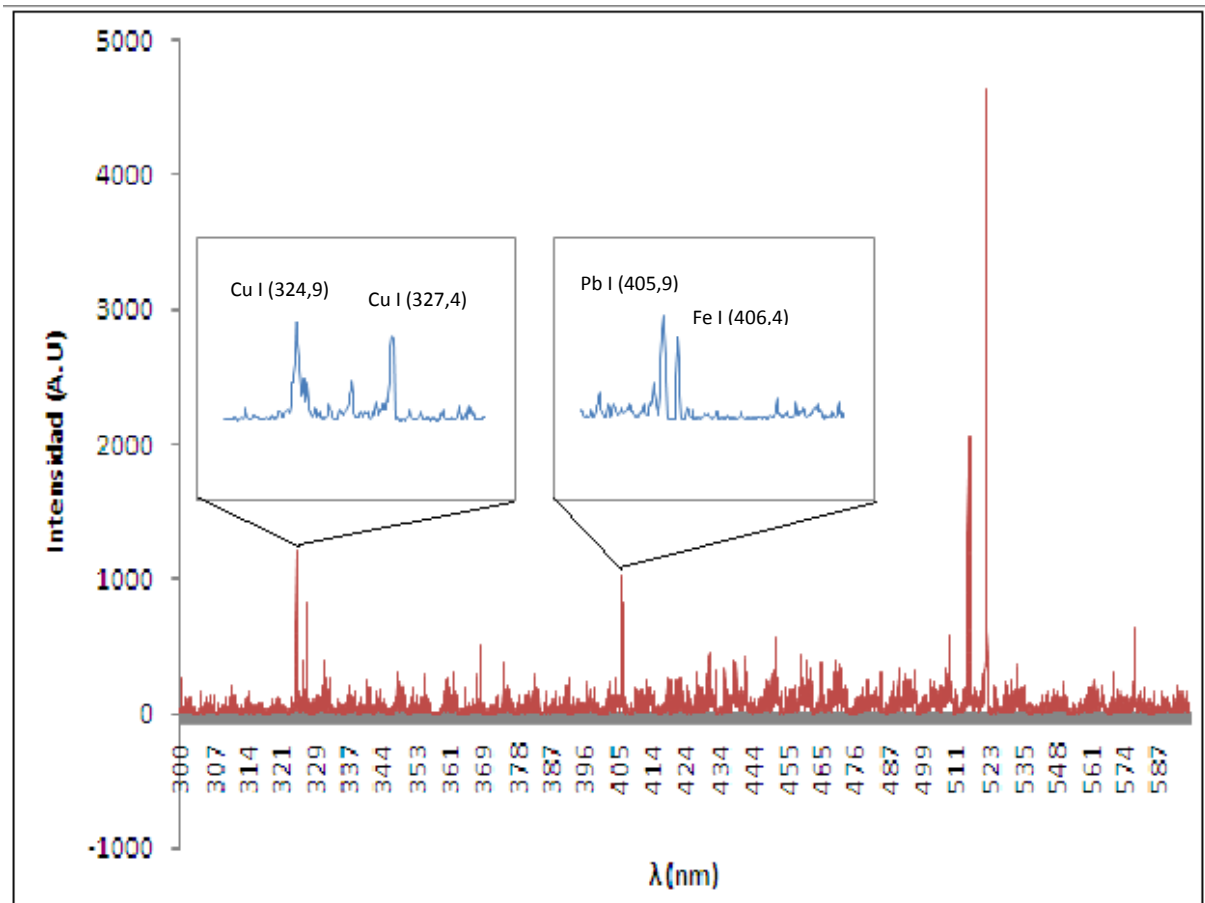


FIGURA 11. Espectro de emisión típico de la muestra BCS551

El estudio se realizó para los siguientes analitos, Plomo, Hierro y Cobre. Para estas curvas de calibración se tomaron parámetros experimentales como tiempo de retardo y ancho de ventana reportados por Piscitelli y colaboradores <sup>[22]</sup>, donde el tiempo de retardo fue de 850 ns y un ancho de ventana de 1 $\mu$ s (Tabla 2). Es importante acotar que, todas las señales están reportadas en función de su relación con el elemento matriz, ya que, las medidas pueden variar una con respecto a otra bajo los mismos parámetros experimentales, sin embargo, si estas medidas se normalizan con las señales correspondientes de la matriz se obtiene como resultado una mejor representación grafica de la tendencia lineal positiva de las curvas de calibración. Los cráteres de 53 $\mu$ m fueron realizados empleando una intensidad de radiación de 22 mJ.

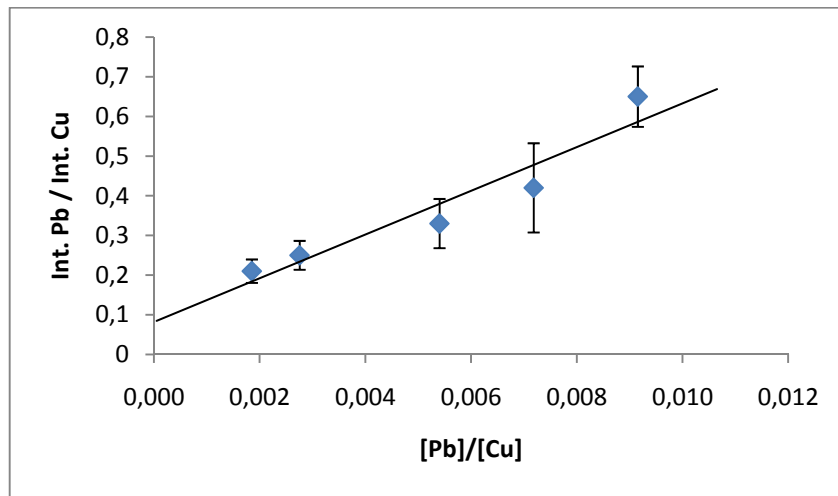


FIGURA 12. Curva de calibración para el Pb en la serie BCS(551-556).

Las figuras 12 y 13 representan las curvas de calibración de los elementos Plomo y Hierro, donde se observa una diferencia en la sensibilidad de las curvas de calibración de ambos elementos 65,3 y 59,08 respectivamente. Esta diferencia en la sensibilidad nos indica que, la capacidad de discriminar entre pequeñas diferencias en las concentraciones del analito son limitadas y poco confiables para el Hierro.

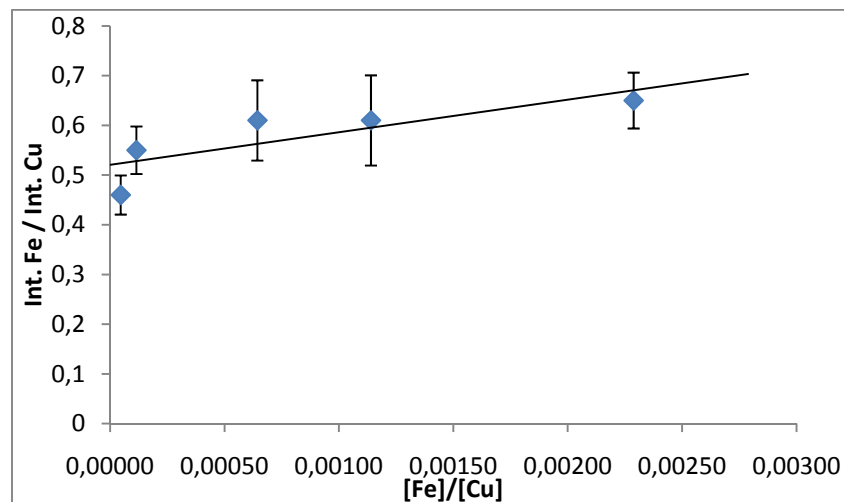


FIGURA 13. Curva de calibración para el Fe en la serie BCS(551-556).



Ahora una pregunta que nos podríamos hacer en este momento es, ¿Por qué la sensibilidad del Plomo es mejor que la obtenida para el Hierro?, para responder a esta pregunta es necesario citar la ecuación [1], la cual fue mencionada anteriormente (pág 8)

A través de la cual, se puede observar que, la intensidad de la línea de emisión depende de varios parámetros espectroscópicos. Uno de estos parámetros es la densidad numérica de las especies en el punto de observación. Si observamos la tabla 1, podemos notar que el contenido de Hierro en la serie de estándares BCS5XX es muy pequeño en comparación con el contenido de Plomo. Esto último puede ser una posible explicación para la diferencia en las sensibilidades de calibración para ambos elementos. Sin embargo otro factor importante que puede estar ocasionando dichas discrepancias en la sensibilidad, es la probabilidad de transición para una emisión espontánea de un nivel  $i$  a un nivel  $k$ , por lo tanto si se compara la probabilidad de transición de Plomo a 405,9 nm  $A_{ik}=8,9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  y la del Hierro a 406,4 nm  $A_{ik}=6,65 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ , observando una vez más que la línea de emisión con la cual se trabajó para el Hierro es menos sensible que la línea seleccionada para el Plomo, produciendo de esta manera una menor intensidad en las líneas del Hierro y una menor sensibilidad en la calibración de la curva.

La siguiente tabla, muestra los valores de límite de detección (cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado) y cuantificación (mínima concentración o masa de analito que se puede cuantificar para un nivel de confianza dado) obtenidos a través de la curva de calibración realizada para cada elemento (Pb y Fe).

Serie	Elemento	Curva de regresión	Coefficiente de determinación ( $r^2$ )	LOD (%)	LOQ (%)
BCS551-BCS556	Pb/Cu	$59,08X + 0,065$	0,911	0,23	0,77
	Fe/Cu	$65,30X + 0,521$	0,662	0,13	0,43

Tabla 3. Límites de detección y cuantificación, para los analitos de Fe y Pb.

Se obtuvieron límites de detección para el Plomo como para el Hierro de 0,23 y 0,13 % respectivamente. Estos valores nos indican que la técnica permite detectar con fiabilidad analitos de Plomo y Hierro que estén a la misma o mayor concentración que la del límite de detección, correspondiente a cada elemento. Por otro lado los límites de cuantificación obtenidos fueron relativamente grandes a los esperados, ya que, la concentración de estos elementos en los estándares usados para la construcción de la curva de calibración se encuentran alrededor de estos valores, y de una manera mas drástica para el Hierro. Sin embargo, como se sabe el límite de cuantificación es definido como la señal del blanco más 10 veces la desviación estándar de este, y nos indica la mínima cantidad de concentración de un analito que puede ser determinada a un nivel de confianza dado (99%). Sin embargo observando los espectros obtenidos durante el análisis de los estándares se pudo notar que las señales provenientes de los analitos estudiados se distinguían de la señal de fondo, y por lo tanto puede que el valor obtenido del LOQ no sea una representación fiel de la realidad.

Es importante acotar que, se hizo uso de un estándar (BCS554) como muestra problema, para la determinación de Plomo y Hierro mediante el uso de las curvas de calibración obtenidas anteriormente y así determinar la capacidad de la técnica (microscopio de ablación láser para el microanálisis de muestras sólidas) para detectar ciertos analitos con una determinada confiabilidad y reproducibilidad. A continuación se presenta los resultados obtenidos para la muestra BSC554.

Muestra		[ ] ± s (%)	LC 95%	RSD (%)	Er (%)	Sesgo
BCS554	Pb	0,34 ± 0,05	0,335 ± 0,081	15,27	0,005	0,081
	Fe	0,08 ± 0,04	0,080 ± 0,071	55,89	0,058	0,091

Tabla 4. Concentración del Plomo y Hierro obtenido a través de la curva de calibración.

Observando la tabla 4, se puede notar que la concentración obtenida para el Plomo es muy similar a la reportada para dicho estándar (muestra), con un límite de confianza de  $0,34 \pm 0,08$  al 95 %, indicándonos que el valor obtenido se puede desviar  $\pm 0,08$  o algo más con una frecuencia no mayor de 5 veces de cada 100. Esto último coincide con el valor reportado para el plomo en el estándar BCS554 ya que este se encuentra presente es un 0,34%. Estos resultados, para el caso del Plomo se obtuvieron con una precisión considerable, y esto se observa mediante la desviación estándar relativa la cual, arrojo un valor de 15,27 %. Por último, si establecemos que  $\bar{x} - \mu = 0,005$ , debemos concluir que no se ha demostrado la existencia del sesgo y por tanto de errores sistemáticos.

Por otro lado, analizando los resultados obtenidos para el Hierro, se observa claramente que la concentración de este analito es de un 0,08 %, dicho valor está fuera de la realidad, ya que, la concentración real de Hierro en la muestra es de un 0,022 %. Esto último puede ser ocasionado principalmente, debido a la mala sensibilidad obtenida en la curva de calibración y por tanto no se puede discriminar entre pequeñas diferencias en las concentraciones del analito. Para este elemento no se discutirá su límite de confianza y precisión, ya que, estaríamos discutiendo a base de suposiciones.

## 6. CONCLUSIÓN

- Se Obtuvieron cráteres de 33  $\mu\text{m}$  a una energía de 7,7 mJ.
- Se observó el efecto de la intensidad de radiación láser sobre la matriz, observando que la dureza del material juega un papel importante en cuanto a la remoción de material de la superficie y por ende del diámetro del cráter obtenido, en otras palabras, se encontró evidencia de la dependencia del efecto matriz sobre el tamaño del cráter.
- Existe una dependencia entre el tamaño del cráter y la intensidad de emisión del plasma, donde, a mayor tamaño del cráter se obtenía una mayor intensidad de emisión y viceversa.
- A través del sistema de ablación láser para el microanálisis de muestras sólida diseñado en este trabajo de investigación, se logró detectar cantidades mínimas de plomo y hierro a concentraciones de 0,21 y 0,13 % respectivamente.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Meissner, T. Lippert, A. Wokavn, D. Guenther. "Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS", *Thin solid films*, 453-454. 316-322, (2004).
- [2] L. E. García-Ayuso, J. mador-Hernandez, J. M. Fernandez-Romero, and M. D. Luque de Castro, "Characterización of jewellery products by laser-induced breakdown spectroscopy", *Analytical Chimica Acta* 457, 247 (2002).
- [3] S. Acquaviva, M. L. De Giorgi, C. Marini, and R. Poso, "Elemental analysis by laser induced breakdown spectroscopy as restoration test on piece of ordance" *Journal of Cultural Heritage*. 5, 365, (2004).
- [4] R. J. H. Clark "Pigment identification by spectroscopy means: arts/science interface" *Comptes Rendus Chimie*. 5, 7, (2002).
- [5] F. Colao, R. Fantoni, V Lazic, and V. Spizzichino, "Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analysis of artworks-application on multi-layered ceramics and copper based alloys" *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 57, 1219, (2002).
- [6] K. Melessanaki, M. Mateo, S. C. Ferrence, P. P. Bentancourt, and D. Anglos, "the application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts", *Applied Surface Science*. 197-198, 156 (2002).
- [7] P. Lucena, L. M. Cabalin, E. Pardo, F. Martin, L. J. Alemany, and J. L. Laserna, "Laser induced breakdown Spectrometry of vanadium in titania supported silica catalysts" *Talanta*. 47, 143, (1998).
- [8] B. sale, J. L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, and G. Manches, "Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-

induced breakdown spectroscopy in a simulated martian atmosphere”, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 61, 301, (2006).

[9] James D. Winefordner, Nicolás Omenetto, Benjamin Smith, Igor B. Gornashkin, and K. Amponsah-Manager, “Microchip laser ablation of metals: investigation of the ablation process in view of its application to laser-induced breakdown spectroscopy”, **J. Anal. Atom. Spectrom**, 544, (2005).

[10] C. Lopez-Moreno, K. Amponsah-Manager, Benjamin Smith, Igor B. Gornashkin, Nicolás Omenetto, S. Palanco, J. J. Laserna, and James D. Winefordner, “Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy”, **J. Anal. Atom. Spectrom**, 552, (2005).

[11] L. Franz, S. Wolfgang, B. K. Jac, and N. Kay, “Basic investigations for laser microanalysis: I. Optical emission spectrometry of laser produced sample plumes”, **Microchimica Acta**, V98, 185, (1989).

[12] I. B. Gornushkin, B. W. Smith, H. Nasajpour, and J. D. Winefordner, “Identification of solid materials by correlation analysis using a microscopy laser-induced plasma spectrometer”, **Anal. Chem.** 71, 5157, (1999).

[13] D. Kossakovski and J. L. Beauchamp, “Topographical and chemical microanalysis of surfaces with a scanning probe microscope and laser-induced breakdown spectroscopy”, **Anal. Chem.** 72, 4731, (2000).

[14] R. E. Russo, X. Mao, and O. V. Borisov, “Laser ablation sampling”, **TrAC trends in Analytical Chemistry**. 17, 461, (1998).

[15] Richard E. Russo, M. Xianglei, M. Caetano, A. Fernandez, “Laser ablation”, **J. Appl. Spectroscopy**. 9, 49, (1995).

[16] Salcedo, K. L; Rodriguez, C. A; Román, W. S; Riascos, H. “Análisis Espectroscópico de un plasma de aluminio en atmósfera de nitrógeno producido por laser pulsado”. **Revista de la facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Pamplona**. Vol 7, núm 2, (2009).

- [17] A. Samerok and C. Dutouquet, "Ultrashort doublé pulse laser ablation of metal" **Thin solid films**. 453-454, 501, (2004).
- [18] C. Geertsen, J. L. Lacour, P. mauchien, and L. Pierrard, "Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples" **Spectrochimica, Acta B**: 51, 1403, (1996).
- [19] Jagdish P. Singh, Surya N. Thakur, "Laser-induced breakdown spectroscopy: micro-LIBS" 1<sup>ra</sup> **Elsevier B. V. ed.** Chapter 8, p. 173 (2007).
- [20] C. Fabre, B. Lathuiliere, "Relationships between growth-bands and paleoenvironmental proxies Sr/Ca and Mg/Ca in hypercalcified Sponge: a micro-laser induced breakdown spectroscopy approach" **Spectrochimica. Acta Part B**: 62, p.p 1537-1545, (2007).
- [21] B. Sallé, M. N. Liberson, P. Mauchien, G. Petite, a. F. Samerok, J-F Wagner "Laser plasma limiting effect at nanosecond laser microablation" **Proceeding SPIE**, vl 3822, p.p 141-148, (1999).
- [22] V. Piscitelli, J. Gonzalez, X. Mao, A. Fernandez, and R. Russo, "Micro-crater laser induced breakdown spectroscopy, an analytical approach in metals samples" ". **Revista de la facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Pamploma**. Vol 7, núm 1, (2009).

