

**DESARROLLO DE UN SISTEMA DE ANÁLISIS FISCOQUÍMICO BASADO EN
ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA INDUCIDA POR RADIACIÓN LÁSER**
**DEVELOPMENT OF A PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS SYSTEM BASED ON LASER INDUCED
BREAKDOWN SPECTROSCOPY**

Oscar Urquidi y Omar Ormachea
Centro de Investigaciones Ópticas (CIO)
Universidad Privada Boliviana
oormachea@upb.edu

(Recibido el abril 2013, aceptado para publicación el 20 de julio 2013)

RESUMEN

Se presenta el desarrollo de un sistema de análisis fisicoquímico basado en espectroscopia de emisión atómica inducida por radiación láser, o LIBS por sus siglas en inglés. Se desarrolló el sistema LIBS compuesto de un láser Nd:YAG +++ portátil de una potencia estimada de 10 MW/cm^2 , un espectrómetro de difracción de 0.27 nm de resolución y 76.9 nm de ancho espectral, un sistema de entrega y recolección de luz, un sistema de coordinación y el programa de análisis espectral para el análisis de los datos obtenidos por el espectrómetro, todos estos elementos desarrollados en el CIO. El sistema de entrega y recolección de luz es el encargado de focalizar la radiación láser para producir el plasma y luego recoger la luz emitida y enviarla por una fibra óptica hacia el espectrómetro. Este último se desarrolló en base a una lente focalizadora de radiación láser, una lente colectora acoplada a una fibra óptica y los elementos optomecánicos para un posicionamiento preciso del área de medición. El programa de análisis espectral basado en Matlab permitió realizar comparaciones con espectros LIBS conocidos, buscar coincidencias y establecer la presencia de distintos elementos en los espectros analizados. Los resultados fueron satisfactorios, logrando la identificación de Cu y Li en distintas muestras analizadas. Finalmente, se elaboró una propuesta para una versión portátil del sistema desarrollado, demostrando su capacidad para realizar trabajos de campo en las áreas de minería y geoquímica.

ABSTRACT

The article presents the development of a physicochemical analysis system based on laser induced breakdown spectroscopy, or LIBS. The developed LIBS system was composed by a portable Nd:YAG+++ with an estimated power of 10 MW/cm^2 , a diffraction spectrometer of 0.27 nm of resolution and 76.9 nm of spectral width, a light delivery and gathering system, electronic coordination system and the spectral analysis software that processes the data obtained by the spectrometer, all this elements were developed at the CIO. The light delivery and gathering system focuses the laser radiation to form the plasma, then gathers the emitted light, sending it through an optical fiber to the spectrometer. This last system was based on a laser radiation focusing lens, a light gathering lens coupled to an optical fiber, and the opto-mechanical elements for a precise positioning of the area to be analyzed. The analysis software was based on Matlab, it allowed to perform comparisons with known LIBS spectra, look for coincidences and establish the presence of different elements in the analyzed spectra. The results were satisfactory, accomplishing the identification of Cu and Li in different analyzed samples. Finally, a portable version of the developed system was proposed, showing its capacity to perform field measurements in the mining and geochemistry fields.

Palabras Clave: Espectroscopia de Emisión Atómica, LIBS, Análisis Fisicoquímico, Análisis Espectral.

Keywords: Laser induced Breakdown Spectroscopy, LIBS, Physicochemical Analysis, Spectral Analysis.

1. INTRODUCCIÓN

Los métodos de análisis por espectroscopia de emisión atómica han sido utilizados por mucho tiempo y han avanzado conforme al paso de los años, expandiéndose a diferentes aplicaciones, con el mismo concepto básico: si al realizar el análisis se sabe que ciertas líneas espectrales son emitidas por un átomo, entonces su presencia en el espectro establece la presencia de ese elemento en la muestra. También, la intensidad medida de las líneas espectrales establece información sobre su densidad, Thakur [1]. La espectroscopia de emisión atómica usa una fuente de energía para convertir una porción de materia en plasma y lograr que sus átomos emitan fotones, esta radiación emitida es analizada por un espectrómetro con el objeto de determinar la composición atómica.

El principal componente de los métodos de emisión atómica es la fuente de energía utilizada como fuente de excitación para la emisión de luz. Algunas de las fuentes de excitación de emisión atómica más utilizadas fueron la chispa de electrodo y el ICL o Inductively Coupled Plasma, que alcanzan temperaturas de 50000 K y 10000 K , respectivamente, Cremers & Radziemski [2].

Con el desarrollo del láser a inicios de 1960, los expertos en espectroscopia comenzaron a investigar sobre sus posibles usos, Radziemski [3]. Muy pronto el láser se convertiría en una fuente de excitación para el análisis por emisión atómica, luego de que Brech y Cross [4] publicaran el primer artículo describiendo la producción de plasma usando radiación láser. El nacimiento de la espectroscopia de ruptura inducida por láser o LIBS, por sus siglas en inglés (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), como tal fue en 1963, con la publicación de Debras-Guédon y Liodec [5] sobre el uso analítico de plasmas generados por radiación láser en superficies. Actualmente, se usan varios tipos de láseres pulsados en los sistemas LIBS, siendo los de tipo Nd:YAG los más usados. La temperatura del plasma generado por láser varía entre 8000 y 12000 K, Cremers & Radziemski [2].

Durante su desarrollo, la tecnología LIBS ha mostrado características que la diferencian de otras, como ser su capacidad de análisis no destructivo, portabilidad, capacidad de medición *in situ* y su gran versatilidad. La capacidad de análisis no destructivo permite su uso en ambientes hostiles y peligrosos para el ser humano, además su portabilidad permite su utilización en el campo, reduciendo así el tiempo de análisis.

Las aplicaciones de la tecnología LIBS son diversas, abarcando áreas científicas e industriales, como la detección de agentes biológicos, Hybl, Lithgow A., & Buckley G. [6], el análisis remoto de materiales en las barras generadoras de vapor de plantas nucleares, Whitehouse *et al.* [7], el análisis de tratamiento superficial de cojinetes automotrices, Alvira *et al.* [8] y la selección de materias de desecho para su reciclaje, Noll [9], para nombrar algunas de las aplicaciones más significativas.

Actualmente, también existe una presencia importante de la tecnología LIBS en el área de mineralogía y geoquímica, Pérez [10]. Existen ejemplos de su uso en trabajos de exploración geoquímica donde se utilizan equipos LIBS portátiles para realizar prospección, obteniendo mediciones confiables de distintos materiales geológicos como rocas, minerales y suelos, Russell [11]. Con este método es posible encontrar la presencia de elementos de interés que pueden servir en un mapeo con fines científicos o industriales, como la exploración y explotación minera.

El ejemplo actual más importante es el sistema LIBS a bordo del Mars Science Laboratory Rover (Curiosity), la más reciente e importante misión de exploración de Marte de la NASA, que logró descender en agosto del 2012. El sistema LIBS del Curiosity, llamado ChemCam, es el primer instrumento LIBS en llegar a otro planeta y resulta una herramienta crucial en el trabajo de investigación del Curiosity Mars Rover. El objetivo del sistema ChemCam es la observación de elementos livianos como el H, C, N, O, Li y Be. También se utilizará para la diferenciación de tipos de rocas y ayudará en tomar decisiones sobre realizar análisis más detallados con otros instrumentos. Además, el sistema LIBS del Curiosity será utilizado para la detección y diferenciación de carbonatos, una pista crucial para determinar la presencia de agua en el pasado de Marte, Wiens & Maurice [12] y Lanza [13]

En Bolivia, la Universidad Privada Boliviana ha venido trabajando en el desarrollo de láseres pulsados, llegando a desarrollar un láser portátil destinado a aplicaciones LIBS. Actualmente, existe una línea de investigación sobre sistemas LIBS en el Centro de Investigaciones Ópticas de la UPB, siendo este trabajo parte de dicha línea de investigación y el primer esfuerzo por desarrollar un sistema LIBS en Bolivia.

2. DESARROLLO OPTO-MECÁNICO DEL SISTEMA LIBS

Un sistema LIBS está compuesto por un láser pulsado de alta potencia que genera el plasma en la muestra, un sistema de recolección de luz que recolecta la luz emitida por el plasma y la envía por una fibra óptica hacia un espectrómetro encargado del análisis de las distintas longitudes de onda que componen la luz del plasma. El sistema LIBS se desarrolló en base a elementos comerciales y a equipos previamente desarrollados para este propósito.

2.1 Sistema de entrega y recolección de luz

Para el sistema LIBS desarrollado se usó un sistema de entrega y recolección de luz que realiza estas dos tareas de manera separada. La radiación emitida por el láser pulsado es focalizada por la lente focalizadora en un punto determinado de la muestra para la producción de una pluma de plasma en ese punto. Para la recolección, una lente acoplada a una fibra óptica, y con su punto focal en el punto de producción de plasma, es ubicada a un lado de la lente focalizadora. La lente colectora recoge la luz emitida por el plasma y la envía por la fibra óptica hacia el espectrómetro, Figura 1.

La alineación de este sistema fue crítica, ya que se debió ubicar ambos puntos focales respecto a la muestra con precisiones debajo del medio milímetro. Cualquier desviación en la posición de los lentes generaba variaciones en la cantidad de luz transmitida por la fibra.

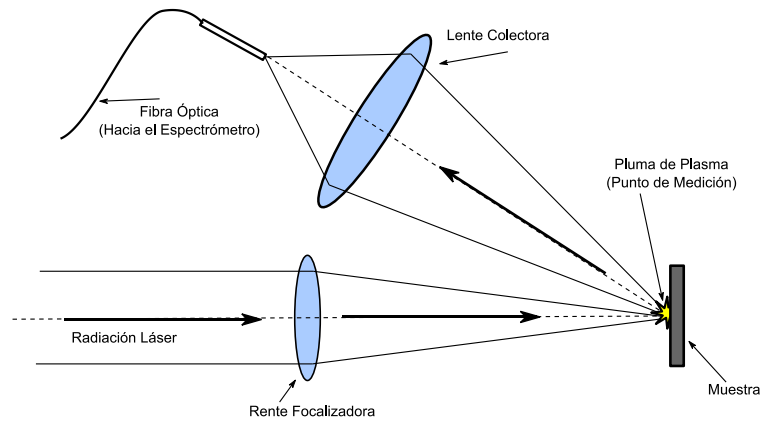


Figura 1 – Esquema óptico del sistema de entrega y recolección de luz.

Las primeras pruebas con el sistema mostraron la generación de plasma en el punto focal de la lente focalizadora de la radiación láser. En la Figura 2 se puede observar la pluma de plasma generada por la radiación láser focalizada en una muestra.

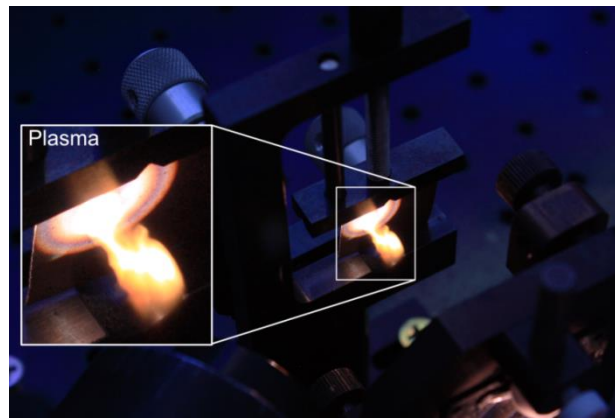


Figura 2 – Generación de plasma con el láser pulsado de alta potencia.

2.2 Montaje final del sistema LIBS

En la fase de construcción y de montaje del sistema LIBS, se ensambló el sistema en una mesa óptica. Se montó el sistema de entrega y recolección de luz el cual envía radiación láser hacia la muestra y la luz emitida por el plasma hacia el espectrómetro. Se alinearon los elementos con la salida del láser utilizando posicionadores opto-mecánicos. Se conectó el circuito de sincronización entre el láser y el espectrómetro y se configuraron los parámetros de captura. El montaje del sistema significó un arduo proceso de alineamiento de los elementos, especialmente entre la salida de la fibra óptica y la rendija ajustable del espectrómetro. El proceso de alineamiento fue decisivo para la obtención de espectros de buena calidad.

En el sistema LIBS desarrollado, Figura 3, se utilizó un láser de alta potencia Nd:YAG +++ portátil, que fue previamente desarrollado en el CIO para su aplicación en este tipo de sistemas, con una potencia estimada de 10 MW/cm². También se utilizó un espectrómetro desarrollado en el CIO, de 0.27 nm de resolución y 76.9 nm de ancho espectral. El sistema también cuenta con un circuito de coordinación entre el láser y el espectrómetro.

3. PROGRAMA DE ANÁLISIS ESPECTRAL

Se desarrolló un programa de análisis para facilitar el análisis comparativo entre el espectro obtenido con el sistema LIBS y patrones de espectros LIBS de distintos elementos, previo procesamiento del espectro obtenido. El programa de análisis espectral permite abrir un espectro procesado por el programa de procesamiento, y junto con él hasta cuatro espectros de patrones, que pueden ser graficados juntos en la misma gráfica. Dadas las diferencias en la forma de los gráficos, se agregaron los parámetros de desplazamiento y escala, que pueden ser ajustados para una mejor visualización de los espectros, Figura 4. El programa también cuenta con una opción de calibración fina, que permite recalibrar el espectro obtenido, con las líneas espectrales del patrón que sean coincidentes, esto para eliminar cualquier

error de la calibración inicial. Finalmente, se puede guardar el espectro recalibrado y también el gráfico con la comparación de espectros.

El programa de análisis resultó una herramienta esencial en el proceso de experimentación, permitiendo una rápida identificación de los elementos presentes, por el método comparativo.

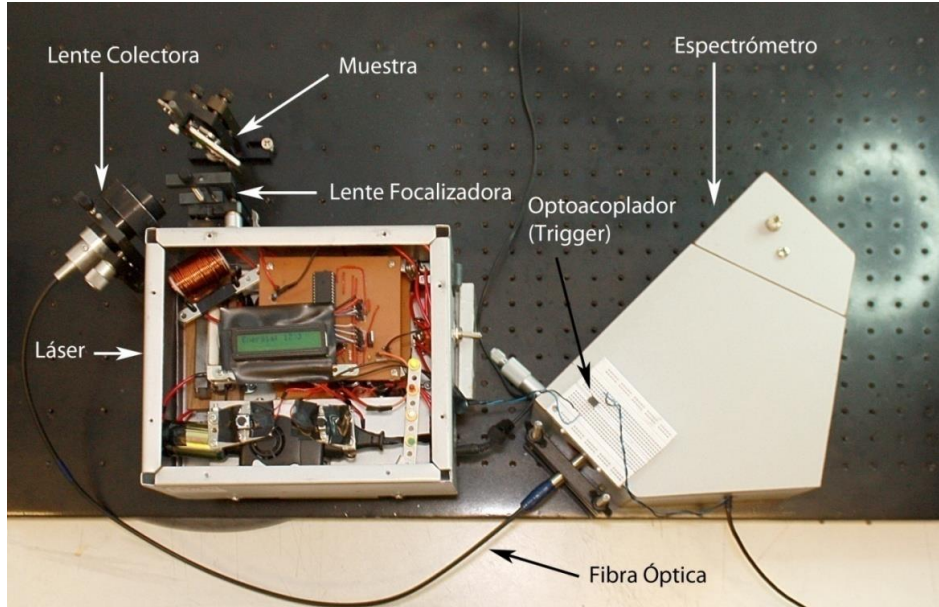


Figura 3 – Montaje final del sistema LIBS.

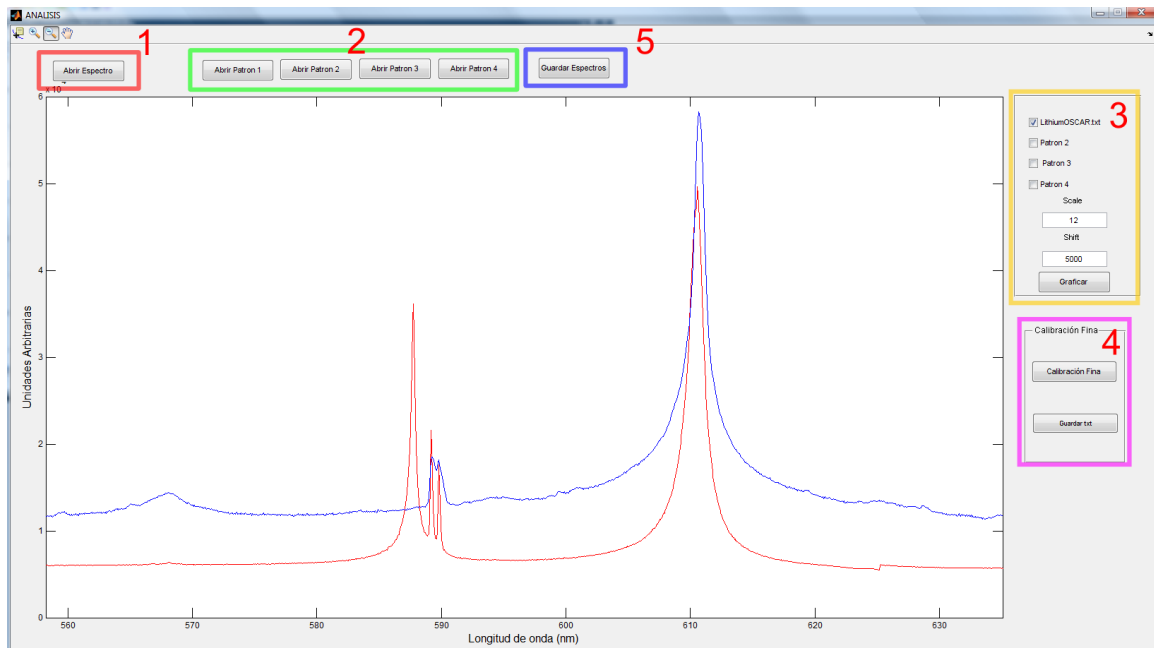


Figura 4 – Programa de procesamiento espectral con opciones resaltadas, indicando los pasos a seguir para su uso.
 1) Abrir espectro procesado, 2) Abrir espectros de patrones, 3) Selección de patrones a ser graficados y parámetros de escala, 4) Calibración fina, 5) Guardar gráfica comparativa.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Detección de cobre en una moneda

La muestra utilizada para este análisis fue una moneda de 10 centavos bolivianos, con el conocimiento previo de que esta moneda tenía un alto contenido de cobre. La Figura 5 muestra la moneda de 10 centavos con la marca producida por el proceso de ablación láser. La marca indica la zona donde se realizó la medición.

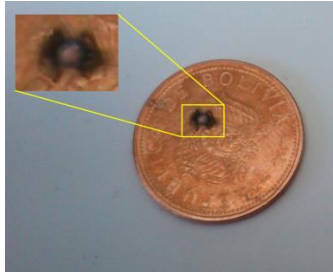


Figura 5 – Moneda de 10 centavos con marca producida por el láser.

Luego de obtener el espectro y de haber realizado la calibración, se utilizó el programa de análisis para sobreponer el espectro de un patrón de cobre obtenido de la base de datos de espectros LIBS de la Delaware State University (Delaware State University), Figura 6. Realizando una comparación entre los dos espectros, se encontró coincidencia en las líneas principales (510.6, 513.3 y 521.8 nm), además de otras líneas no tan importantes, demostrando la presencia de cobre en la muestra analizada. Las diferencias en intensidades entre ambos espectros se deben a diferencias en el tipo de muestra y el equipo experimental. Características como la respuesta espectral no lineal de la cámara CCD, además de la energía y duración del pulso láser generan estas variaciones en la intensidad de los picos y las tendencias del fondo. Las variaciones en intensidad no fueron tomadas en cuenta dada la naturaleza cualitativa de los análisis.

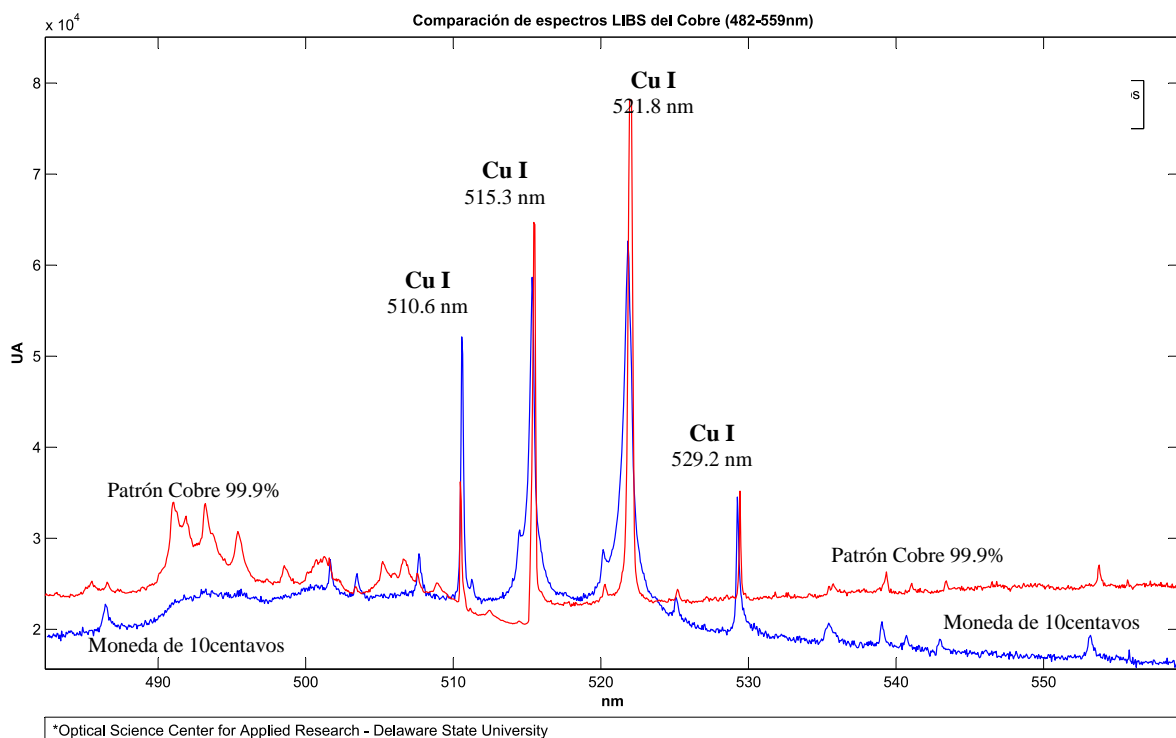


Figura 6 – Comparación de espectros LIBS del cobre de una moneda de 10 centavos (zona 482-559nm).

4.2 Detección de litio en una batería

La muestra utilizada en este análisis fue una batería de ión de litio de un teléfono móvil. La batería se perforó, utilizando un taladro de banco y una broca de gran diámetro. La perforación superficial destruyó la capa protectora y develó los elementos internos que podían contener rastros de litio.

La Figura 7 muestra la batería de ión de litio luego del análisis, se muestra también la marca producida por la ablación láser, que fue el lugar donde se realizó el análisis.

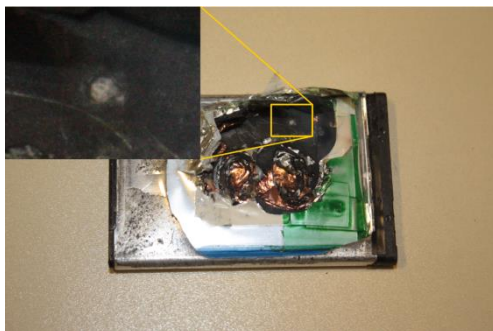


Figura 7 – Batería de Li-ion con marca producida por el láser.

Luego de obtener el espectro se realizó un análisis por comparación, sobreponiendo el espectro obtenido con el sistema LIBS desarrollado y el espectro LIBS de un patrón de Li de la Delaware State University (Delaware State University), Figura 8. El análisis mostró coincidencia en casi todas las líneas principales de emisión del litio (460.2, 492.7, 610.5, 670.9 nm), demostrando la presencia de litio en la muestra. Algunas líneas detectadas no coincidieron con el espectro del patrón de litio, probablemente debido a que en una batería existen otros compuestos y materiales aparte del litio.

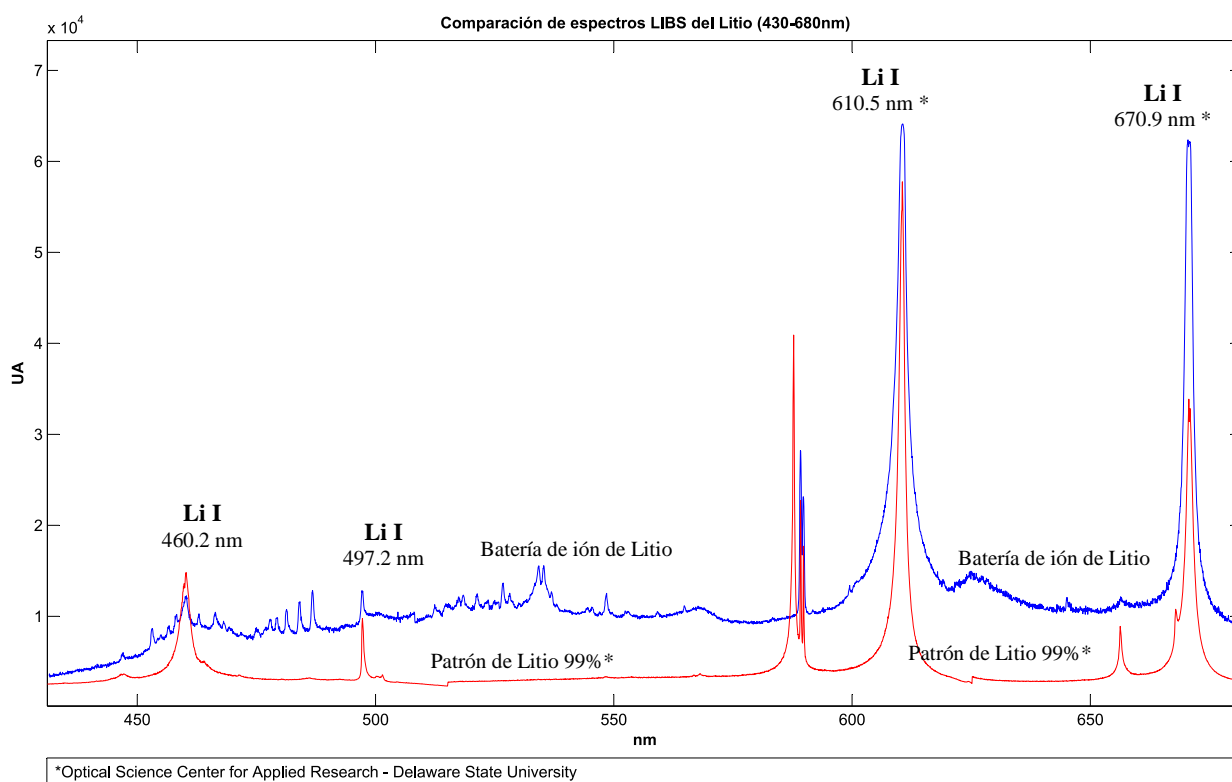


Figura 8 – Comparación de espectros LIBS del litio de una batería de LI-ion (zona 430-680nm). Las líneas marcadas por un asterisco* son líneas compuestas (más de una línea sin resolver).

5. CONCEPTO SISTEMA LIBS PORTATIL

Luego de realizar el diseño inicial y el proceso de experimentación y validación, se realizó una propuesta de diseño conceptual del sistema LIBS en una configuración portátil que pueda ser aplicada en mediciones reales. Se adoptó un diseño portátil por la versatilidad que este sistema presenta, tanto para mediciones de campo como para mediciones en laboratorio. En el diseño conceptual realizado se utilizaron todos los elementos utilizados en el desarrollo del prototipo inicial y se los acomodó para ser parte de una configuración portátil. En la propuesta, el láser es modificado para extraer el cabezal e incorporarlo al sistema de entrega y recolección de luz en una pistola de medición. El módulo de potencia y control del láser así como el espectrómetro fueron dispuestos al interior de un maletín portátil.

En la Figura 9 se puede observar una representación foto-realista del sistema y de su modo de uso. Este tipo de disposición del sistema puede ser muy útil en áreas como la minería y geoquímica, cuando es necesario realizar trabajos de campo.



Figura 9 – Demostración a escala de la utilización del sistema LIBS portátil diseñado.

6. CONCLUSIONES

Se desarrolló un sistema LIBS basado en el espectrómetro y un láser Nd:YAG portátil previamente desarrollados en el Centro de Investigaciones Ópticas. Se montó el sistema de entrega y recolección de luz en una mesa óptica, utilizando posicionadores opto-mecánicos para alinear de manera precisa los elementos. Se utilizó una fibra óptica para llevar la luz del plasma hacia el espectrómetro. También se logró coordinar el disparo del láser con la adquisición de los espectros utilizando un opto acoplador entre el disparador de la cámara y la señal de disparo de la lámpara del láser. Luego del proceso de alineamiento, se logró generar plasma y recuperar espectros de la luz emitida.

En el proceso de experimentación y validación, se obtuvieron resultados satisfactorios, logrando identificar claramente distintos elementos de interés en las muestras analizadas. El análisis se hizo por comparación, utilizando espectros LIBS de patrones de distintos elementos obtenidos por la Delaware State University. Entre los resultados obtenidos, se tiene la identificación de las líneas espectrales del cobre en una moneda boliviana de 10 centavos y las líneas de emisión de litio en una batería de ión de litio. Estos resultados comprobaron la validez del sistema desarrollado para realizar análisis fisicoquímicos cualitativos en distintas muestras al estado sólido.

Se presentó una propuesta de diseño de una versión portátil del sistema desarrollado, para su aplicación en áreas industriales como ser la minera. El sistema diseñado supuso ciertas modificaciones al sistema láser y al final se comprobó que es posible la realización de una versión portátil del sistema LIBS desarrollado para aplicaciones en diversas circunstancias.

El sistema LIBS fue desarrollado satisfactoriamente, produciendo resultados satisfactorios en los análisis realizados y a un costo mucho menor que con equipos comerciales. Este sistema demostró tener potencial para convertirse en una herramienta de análisis fisicoquímico cualitativo de bajo costo, con aplicación directa en el área minera y capacidad de expansión hacia otros ramos que necesiten equipos de análisis químico como parte de sus procesos. Así mismo, se mostró que el sistema puede adoptar una configuración portátil, agregando un punto a favor en la utilización de esta tecnología de análisis.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. N. Thakur. "Atomic Emission Spectroscopy," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Elsevier, 2007.
- [2] A. David et al. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2006.
- [3] L. J. Radziemski. *From LASER to LIBS, the path of technology development*, 2002.
- [4] F. Brech and L. Cross. "Optical microemission stimulated by a ruby laser." in *Appl. Spectrosc.*, 1962.
- [5] J. Debras-Guédon and N. Liodec. *De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser á rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments*. C.R., vol. 257, pp. 3336–3339.
- [6] J. D. Hybl et al. "Laser-induced breakdown spectroscopy detection and classification of biological aerosols," in *Appl. Spectrosc.*, vol. 57, 2003, pp. 1207–1215.
- [7] A. I. Whitehouse. "Young, Botheroyd, Lawson, Evans, & Wright Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy." *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 56, 2001, pp. 821–830.
- [8] C. F. Alvira et al. "Surface Treatment Analyses of Car Bearings by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," in *Applied Spectroscopy*, vol. 6, no. 2, 2009, pp. 192-198.
- [9] R. Noll et al. "Industrial applications of LIBS," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. Ed. New York: Cambridge University Press, 2006.
- [10] F. Rull, Pérez. "Nuevas Fronteras en Mineralogía y Geoquímica de Campo." *Revista de la sociedad española de mineralogía*, vol. 13, pp. 189-190, 2010.
- [11] R. S. Russell. "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) – an emerging field-portable sensor technology for real-time, in-situ geochemical and environmental analysis," in *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, vol. 5, 2005, pp. 21-28.
- [12] R. C. Wiens and S. Maurice. "Chemistry & Camera (ChemCam)." Internet: <http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/>. 2012.
- [13] N. L. Lanza et al. "Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on Mars." *Applied Optics*, vol. 49, no. 13, 2010, pp. C211-C217.