



## INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS

Espectroscopia de rompimiento inducido por láser en gotas acústicamente levitadas

# Tesis

para obtener el grado de Licenciado en Ciencias (Física)

PRESENTA Jairo Christopher Peralta Ayala

Director de Tesis Dr. Víctor Ulises Lev Contreras Loera

CUERNAVACA, MORELOS

**JUNIO** 2018

## Agradecimientos

Obviamente tengo una gran deuda de gratitud con mi asesor, el Dr. Víctor Contreras por su tiempo, guía y disposición para resolver hasta las dudas más triviales. Agradezco al Dr. Ciro Márquez Herrera (Facultad de Química UNAM) por facilitarnos las muestras estándar usadas en este trabajo. También al Dr. Martín Sobral (CCADET UNAM) por su hospitalidad y el acceso a su equipo de medición. A los doctores Alejandro Ramírez (CINC UAEM), Rodrigo Morales (CIQ UAEM), Bernardo Campillo (ICF UNAM) y Horacio Martínez (ICF UNAM), miembros de mi comité de evaluación. Al técnico académico H. Hugo Hinojosa Galván, por su apoyo en la manufactura de algunas piezas del montaje experimental.

Agradezco a quienes, a través de preguntas y críticas, me permitieron comprender mejor mi proyecto. Muchas gracias Alan Reyes. Hubo cuestiones técnicas, que hubiera tardado semanas en comprender, pero fueron cosa de horas por tu apoyo. A mis compañeros de la carrera por hacer este camino más ameno, en especial a David Rivas por su apoyo incondicional en las horas de trabajo. Al Arq. Iván Rivera por su apoyo con el diseño de las figuras del montaje experimental.

Quiero expresar mi profunda gratitud a mis padres, Javier y Katy Peralta, y a mi hermano,
Stefano Peralta, por sus enseñanzas, comentarios, disciplina y comprensión desde siempre
hasta ahora. A mis amigos. Y muchas gracias, Andrea E. Rangel por tus ánimos, preguntas
y respuestas, consejos, observaciones, cuidados y por todo lo que has hecho conmigo.
Más importante aún, debo agradecer a Dios, fundador de todo, a quien le debo el cerebro
para comprender algunas cosas y cuya ayuda permitió llevar a cabo este proyecto.

Cuernavaca, Morelos. 2018 Jairo C. Peralta

## Resumen

De acuerdo con el modelo semiclásico atómico, la transición de un electrón desde cierto orbital a un orbital más alto es posible pero inestable y el electrón desciende al estado inicial emitiendo un fotón con frecuencia proporcional a la diferencia de energías entre los dos niveles de ese salto [1]. Puesto que cada elemento posee valores diferentes en su esquema de niveles energéticos emite patrones de fotones característicos diferentes a los demás átomos, haciendo posible su detección a través de su espectro [2]. Éste y otros procesos de emisión se pueden lograr al incidir un pulso láser de alta potencia capaz de vaporizar, atomizar, excitar una muestra y producir un plasma. La detección apropiada de las emisiones atómicas en ciertas longitudes de onda particulares permite la identificación de los átomos presentes en el plasma. La técnica espectroscópica basada en esta emisión y detección atómica se conoce como Espectroscopia de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS).

En los experimentos de este trabajo se colocaron muestras de agua con impurezas en un levitador acústico uniaxial en el cual se crean puntos nodales por medio de ondas ultrasónicas estacionarias. En estos nodos se contrarresta la fuerza de gravedad que actúa sobre la gota y es posible levitarla. Se hace incidir un pulso láser sobre la gota una vez que se ha secado parcialmente. El proceso de secado parcial mejora la señal de emisión, con respecto a la señal obtenida si se omitiera este proceso, como resultado de la reconcentración de las impurezas en un volumen menor. Se analiza espectralmente la emisión del plasma generado, en el intervalo de tiempo apropiado, para detectar la emisión característica de los elementos que componen la muestra. El espectro LIBS de la muestra se compara con espectros sintéticos característicos de los elementos de la tabla periódica, generados a partir de una base de datos del NIST para determinar su presencia. Para análisis cuantitativos se utilizan curvas de calibración, creadas a partir del análisis de muestras de control, de concentraciones conocidas. En este trabajo se reporta el análisis de muestras con trazas de metales pesados (bario y cadmio).

V

# Contenido

Agradecimientos	III
Resumen	IV
Índice de tablas y figuras	IX
Índice de siglas, acrónimos y símbolos	Х
1. Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Generales	3
1.2.2 Particulares	3
1.3 Descripción del contenido de la tesis	3
2. Espectroscopia de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS)	4
2.1 Ablación láser	8
2.2 Plasmas inducidos por láser	9
2.3 Emisiones del plasma	10
2.4 Análisis de emisión atómica	11
2.5 LIBS en muestras líquidas	13
3. Levitación acústica	16
3.1 Potencial acústico	16
3.2 Generación de onda estacionaria	19
4. Método de análisis	21
4.1 Recopilación de datos	21
4.2 Análisis multielemental	22
4.3 Discriminación de emisiones	23
4.4 Calibración de espectros	26

5. Montaje experimental e instrumentación	28
5.1 Láser	28
5.2 Elementos ópticos	28
5.2.1 Alineación del haz láser	29
5.2.2 Lente de enfoque	31
5.2.3 Lente de colección	31
5.2.4 Fibra óptica	32
5.3 Cámara de levitación	33
5.3.1 Dimensiones y estabilidad de la gota	35
5.4 Control del punto de levitación	35
5.5 Espectrómetro	37
5.6 Electrónica de señales	38
5.6.1 Sincronización	38
5.7 Procedimiento experimental	40
6. Resultados	41
6.1 Optimización y caracterización de parámetros experimentales	41
6.2 Análisis cualitativo	44
6.3 Análisis cuantitativo	47
6.3.1 Cadmio	47
6.3.2 Bario	49
7. Conclusiones	51
Apéndice I	53
Apéndice II	55
Referencias	56

VIII

# Índice de figuras

- 1.1: Tabla de elementos de interés incluidos en la norma NOM-127-SSA1-1994.
- 2.1: Sección del diagrama de Grotrian para el átomo de Sodio.
- 2.2: Esquema de una transición electrónica que produce la emisión de un fotón.
- 2.3: Espectro de emisiones de una muestra con mercurio a 5ppm.
- 2.4: Ilustración esquemática simplificada de los procesos en una ablación laser.
- 2.5: Ubicación de distintos tipos de plasma de acuerdo a su temperatura y densidad electrónica.
- 2.6: Esquema de emisiones halladas en un proceso de ablación láser.
- 2.7: Salpicadura al incidir pulso láser en una superficie líquida.
- 2.8: Ondas mecánicas propagándose en la superficie del agua.
- 3.1: Esquema general de la clasificación de levitación acústica en cinco tipos.
- 3.2: Simulación numérica del potencial de Gor'kov y campo de presiones.
- 3.3: Levitación de una esfera cerca del nodo de presión de una onda acústica estacionaria.
- 3.4: Simulación de presión acústica para un sistema cóncavo-cóncavo.
- 3.5: Descripción gráfica del funcionamiento del levitador acústico.
- 4.1: Espectro experimental con sustracción de fondo.
- 4.2: Identificación de emisiones y correlación con emisiones de múltiples elementos.
- 4.3: Espectro experimental y tabla de posibles elementos presentes.
- 4.4: Comparación de espectro experimental con espectro sintético de Ca II.
- 4.5: Comparación de espectro experimental con espectro sintético de Xe I.
- 4.6: Comparación de espectro experimental con espectro sintético de Ne II.
- 4.7: Comparación de espectro experimental con espectro sintético de Cu II.
- 4.8: Comparación de espectro de una lámpara de Hg con el espectro sintético de este elemento.
- 5.1: Láser Nd:YAG.
- 5.2: Espejo NB1-K13 y monturas.
- 5.3: Sistemas de alineación de haz láser.
- 5.4: Comparación entre lente plano-convexa y doblete acromático.
- 5.5: Lentes utilizados para enfoque y colección de luz.
- 5.6: Fibra óptica.
- 5.7: Componentes de la cámara de levitación.
- 5.8: Montaje de cámara fotográfica Canon y pantalla respecto a la cámara de levitación
- 5.9: Levitador montado en la base traslacional.
- 5.10: Espectrómetro HRS-300.
- 5.11: PDG BNC: Controlador temporal de pulsos (Pulse Delay Generator) de la marca BNC.
- 5.12: Montaje experimental.
- 6.1: Desplazamiento de la gota desde la posición inicial de levitación.

- 6.2: Gráfica del diámetro de una gota en función del tiempo.
- 6.3: Comparación de los espectros obtenidos por dos gotas.
- 6.4: Espectro de una muestra de agua del grifo y espectro sintético del Ca en esa misma región espectral.
- 6.5: Espectro experimental y espectros superpuestos de Mg.
- 6.6: Espectro de emisiones de una muestra con Pb y espectro sintético en esa misma región espectral.
- 6.7: Espectro de emisiones de una muestra con Cd y espectro sintético en esa misma región espectral.
- 6.8: Tendencia del SNR en función de la concentración de Cd.
- 6.9: Espectro característico de Ba.
- 6.10: SNR en función de la concentración de Ba.
- 7.1: Base y componentes del primer levitador.

Póster de divulgación

## Siglas, acrónimos y símbolos

LIBS	Espectroscopia de rompimiento inducido por láser (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)		
NIST	Instituto nacional de estándares y tecnología EE.UU. (National Institute of Standards and Technology)		
SNR	Cociente de la intensidad de la señal y la intensidad del ruido (Signal to Noise Ratio)		
UV	Rango ultravioleta del espectro electromagnético		
Vis	Rango visible del espectro electromagnético		
NIR	Rango infrarrojo cercano del espectro electromagnético (Near Infra-Red)		
Mg	Magnesio		
Hg	Mercurio		
Cd	Cadmio		
Pb	Plomo		
Ba	Bario		
FWHM	Ancho de un pulso a la mitad de su altura (Full width at half máximum)		
BS	Radiación de frenado de electrones (Bremsstrahlung)		
ppm	Partes por millón		
ppb	Partes por billón		

# Capítulo 1 Introducción

### 1.1 Planteamiento del problema

Conocer los componentes de una muestra y su concentración es, la mayoría de veces, esencial para comprender sus propiedades físicas y químicas. El análisis químico del agua es una tarea muy importante en el ámbito científico, social e industrial hoy en día. Por ejemplo, detectar impurezas repercute directamente en el uso adecuado del agua y tiene impacto en las áreas de salud, agrícolas, industriales, etc., en beneficio de la sociedad.

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 incluye los límites permisibles de algunas impurezas, en particular metales, para que el agua se considere apta para consumo humano sin restricción para beber o preparar alimentos. Algunos elementos de nuestro interés incluidos en esta norma son:

Elemento	Límite permisible	Elemento	Límite permisible
	[ppm]		[ppm]
Aluminio	0.20	Cromo	0.05
Arsénico	0.05	Fierro	0.30
Bario	0.70	Manganeso	0.15
Cadmio	0.005	Mercurio	0.001
Cianuros	0.07	Plomo	0.025
Cobre	2.00	Sodio	200.00

Figura 1. 1: Tabla de elementos de interés y sus límites permisibles en agua para uso humano de acuerdo con

la Norma Oficial Mexicana

Suponga a un niño que quiere tomar agua del grifo, ¿cómo podríamos saber que esa agua es aceptable para beber? Realizar pruebas químicas suele ser costoso y requiere el traslado de la muestra líquida a un laboratorio, donde se espera que la técnica usada arroje los resultados requeridos. El tiempo transcurrido en el proceso hace que esa información ya no sea eficiente para responder nuestra pregunta. Es necesaria una técnica que permita monitorear en tiempo real e in-situ cualquier elemento que esté presente en una muestra. En este trabajo describimos una metodología con posibilidades futuras de aplicarse tanto en el monitoreo del agua para el uso y consumo humano, como el control de calidad del agua en todo tipo de industrias, plantas de tratamiento y purificación. Por ejemplo, esta metodología podría aplicarse en la industria mineras, donde se utilizan grandes cantidades de agua en sus procesos de extracción y producción, de la cual, la mayoría vuelve a lagos y ríos. En México, existen muchos ríos y lagos contaminados por industrias mineras y textiles [14] y no existe una técnica que pueda aplicarse en-línea en estas industrias para el análisis multi-elemental.

Muchos de nosotros llegamos a conocer, desde la infancia, el poder devastador de la luz al ser enfocada. Cuando vemos los efectos de una lupa concentrando la luz solar en un área muy pequeña, sea el cuerpo de una hormiga o una región de una hoja seca de árbol. La luz que sale del sol viaja en todas direcciones (diverge) y no es coherente, es decir, la diferencia de fase entre sus ondas luminosas no es constante. En el caso de un láser, a diferencia del sol y otras fuentes, la luz emitida sí es coherente, además de ser monocromática y colimada (cada onda tiene la misma frecuencia, dirección y fase). Por lo anterior, al enfocar un haz de luz láser en un área pequeña se tiene una mayor densidad de energía que la obtenida de la luz del sol. Con la gran densidad de energía que resulta de enfocar luz de un láser en tiempos muy cortos, se puede "romper" o disociar un material hasta sus componentes más elementales. Teniendo una muestra atomizada y excitada, es posible analizar cada elemento químico que la compone a través de la detección adecuada de la luz emitida por los átomos presentes. Esta técnica se conoce como Espectroscopia de Rompimiento inducido por Láser (LIBS).

### 1.2 Objetivos

#### 1.2.1 General

Verificar la eficacia de la técnica LIBS aplicada a muestras líquidas acústicamente levitadas, al cuantificar las emisiones atómicas de metales pesados y determinar los límites de detección.

#### **1.2.2 Particulares**

- El armado de un arreglo experimental que permita la implementación de las técnicas de LIBS y de levitación acústica para su aplicación a gotas de agua.
- Obtención de espectros multi-elementales para determinar la presencia de impurezas disueltas en la muestra.
- Obtención de espectros de emisiones específicas de metales pesados de interés.
- Análisis cuantitativo de la intensidad de los espectros anteriores en función de la concentración del elemento y la determinación de límites de detección.

## 1.3 Descripción del contenido de la tesis

Este capítulo ha mostrado el problema que se pretende resolver, los objetivos y la motivación de la tesis. En el capítulo 2 se describe la técnica de LIBS y los principios básicos para comprender el funcionamiento de esta técnica. El capítulo 3 contiene información de la cámara de levitación acústica usada en el experimento. El capítulo 4 detalla los métodos de análisis utilizados en este trabajo. El capítulo 5 describe el arreglo experimental. Los resultados de este trabajo se presentan en el capítulo 6, incluyendo su discusión, y el capítulo 7 contiene las conclusiones obtenidas.

# Capítulo 2 Espectroscopia de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS)

Cada átomo tiene en su núcleo un número específico de protones y neutrones, diferente al de otros elementos. Esto hace que el potencial electromagnético nuclear sea diferente para cada uno y da como resultado que las energías de transición entre pares de orbitales electrónicos sean distintas. Los diagramas de Grotrian muestran las transiciones electrónicas permitidas y la energía requerida para que estas transiciones sucedan.

Las transiciones deben satisfacer ciertas relaciones llamadas reglas de selección, las cuales están asociadas a los números cuánticos de las funciones de onda de los dos estados. La regla de selección para el número cuántico de momento angular total J está dada por  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Si el acoplamiento spin-orbital es tan débil que puede no tomarse en cuenta, la regla de selección para el número L es  $\Delta L = \pm 1$ . La regla de selección para el número L es  $\Delta L = \pm 1$ . La regla de selección para el átomo de sodio.



Figura 2.1: Sección del diagrama de Grotrian para el átomo de Sodio.

En la figura 2.1 se muestran algunos niveles de energía del átomo de sodio, así como las longitudes de onda de emisión  $\lambda$  (en nanómetros) correspondientes para cada transición. Se puede observar que entre mayor sea la separación energética entre orbitales la longitud de onda asociada es menor, lo que concuerda con  $\Delta E = hc/\lambda$ . La regla de selección  $\Delta l = \pm 1$  dicta que sólo las transiciones entre columnas adyacentes están permitidas.

De acuerdo al segundo postulado de Niels Bohr en su modelo atómico, si se aporta energía a los electrones, suficiente para una transición, cambiarán a orbitales más altos y el átomo pasará a un estado excitado [1]. Los estados excitados son inestables, por lo que eventualmente el electrón desciende a niveles más bajos y emite la diferencia de energía entre estos niveles en forma de fotones. La energía de los fotones emitidos en este proceso es:

$$hv = E_1 - E_2 \tag{2.1}$$

Donde  $E_1$  es la energía del nivel energético del estado excitado,  $E_2$  la energía del nivel energético al que descendió el electrón, v es la frecuencia del fotón emitido y h es la constante de Planck. Este modelo no es el más preciso, pero proporciona una buena aproximación para estudiar la emisión de átomos excitados presentes en los plasmas inducidos por láser.

En 1856, Julius Nessler descubrió que al agregar una solución alcalina de  $HgI_2$  y KI a una solución diluida de amoníaco se produce un coloide amarillo a marrón rojizo, dependiendo el color del coloide de la concentración de amoniaco. Al comparar visualmente el color de una muestra con los colores de una serie de patrones, Nessler pudo determinar la concentración de amoníaco. La colorimetría, en la que una muestra absorbe la luz visible, es un ejemplo de un método de análisis espectroscópico.

A fines del siglo XIX, la espectroscopia se limitaba a la absorción, emisión y dispersión de radiación electromagnética visible, ultravioleta e infrarroja. La espectroscopia se ha expandido para incluir otras formas de radiación electromagnética, como rayos X, microondas y ondas de radio, y otras partículas energéticas, como electrones e iones [10].

El análisis en distintas regiones del espectro electromagnético nos brinda información de diversos efectos o procesos, en general de la siguiente manera:

- Rayos Gamma y X Procesos nucleares.
- UV-Vis Transiciones electrónicas y procesos de ionización.
- IR Vibración molecular.
- Microondas Rotación molecular.

Le llamamos espectroscopia óptica al análisis de emisión o absorción en las longitudes de onda pertenecientes al rango ultravioleta (UV), visible (Vis) e infrarrojo cercano (NIR) del espectro electromagnético. En este trabajo se analizaron señales de emisión atómica en los rangos UV-Vis.

Como hemos mencionado previamente, los estados energéticos posibles de un átomo son diferentes para cada elemento. En los diagramas de energías se representan las transiciones posibles para sus electrones y a partir de esto se pueden medir las energías de los fotones emitidos en cada salto.



Figura 2.2: Esquema de una transición electrónica que produce la emisión de un fotón.

La energía de un fotón es proporcional a su frecuencia. La frecuencia, a su vez, está relacionada a la longitud de onda de la siguiente manera:

$$\lambda = c/\nu \tag{2.2}$$

Un método para realizar un análisis químico de cierta muestra es la espectroscopia atómica de emisión, la cual consiste en registrar la luz que emite la muestra al descender de estados excitados y compararla con la luz que emiten los elementos de la tabla periódica para determinar su presencia en dicha muestra. Las comparaciones mencionadas se hacen a través del denominado espectro, el cual se crea haciendo una gráfica de intensidad de emisión contra longitud de onda (figura 2.3).



Figura 2.3: Espectro de emisiones de una muestra con mercurio a 5ppm, contaminada con carbono y silicio, y los espectros sintéticos de estos elementos en la misma región espectral.

Entre las diferentes técnicas de espectroscopia atómica, se encuentra la Espectroscopia de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS por sus siglas en inglés). En esta técnica, para generar las emisiones atómicas, se excita la muestra con un pulso de luz láser. Este pulso láser rompe los enlaces moleculares e ioniza los átomos de la muestra. Se puede ilustrar el conjunto de procesos que dan paso a esta espectroscopia de la siguiente forma:



Figura 2.4: Ilustración esquemática simplificada de los procesos dados en una ablación laser.

### 2.1 Ablación Láser

La potencia es la medida de energía por unidad de tiempo. Al empujar una ventana con el puño cerrado se gasta cierta cantidad de energía, y digamos que permanece así durante 10 segundos. Ahora ¿Cuál sería el resultado de tirar un golpe con la misma energía en sólo un segundo? Sabemos que la colisión rompería la ventana, a diferencia de cuando la empujamos por más tiempo donde sólo consumiríamos energía. Previamente se mencionó la idea de concentrar luz en un área muy pequeña lo que eleva la densidad de energía. Juntando los conceptos de potencia y densidad de energía podemos comprender la irradiancia, que es la cantidad de energía dividida entre el área y el tiempo.

$$I=E/At$$
(2.3)

En nuestra experiencia cotidiana estamos acostumbrados a pensar en fuentes de luz de emisión continua (tiempos largos), pero al lanzar un pulso de luz a un área muy pequeña y, además, en un tiempo muy corto, tenemos una alta irradiancia. Al enfocar pulsos láser con duración de nanosegundos, la irradiancia puede llegar al orden de  $10^7 - 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>, suficiente para generar una sublimación del material, parte de la muestra pasa a estado gaseoso y esto provoca un daño superficial en el caso de materiales sólidos [4]. Al proceso que incluye los pasos A, B y C de la figura 2.4 se le conoce como ablación láser.

### 2.2 Plasmas inducidos por láser

El proceso de absorción (B) se lleva a cabo generalmente en tiempos del orden de  $10^{-10} - 10^{-12}$  s [4], por lo que la parte final de pulsos láser con duraciones mayores a este rango temporal suministra más energía al gas generado con la parte inicial del pulso, ionizándolo en mayor grado y, por tanto, contribuyendo significativamente a la formación del plasma a partir del material evaporado. Un plasma se puede caracterizar por su temperatura y su densidad electrónica. Los plasmas inducidos por ablación láser en la técnica LIBS alcanzan temperaturas de 10<sup>4</sup> K y densidades electrónicas mayores a los 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> [4]. La Figura 2.5 muestra una clasificación simple de plasmas presentes en la naturaleza, además de plasmas generados artificialmente.

La expansión del plasma (figura 2.4.D) depende de las condiciones del plasma (densidad electrónica y temperatura) y el medio en el cual se expandirá, generando una onda de choque. La expansión es adiabática hasta aproximadamente 1 microsegundo después del impacto del pulso láser. Después de este periodo, como veremos a continuación, la temperatura decrece.



Figura 2.5: Ubicación de distintos tipos de plasmas de acuerdo con sus temperaturas y densidades electrónicas. Como referencia, la temperatura de un electrón-Volt equivale aproximadamente a 11,000 K.

### 2.3 Emisiones del plasma

Dentro del plasma se llevan a cabo una gran cantidad de procesos, entre ellos la colisión de electrones con otros electrones y con otras especies. Estas colisiones no son elásticas, por lo que se disipa la energía en forma de fotones y de calor. El plasma comienza a enfriarse rápidamente. La pérdida de energía se traduce en un frenado de los electrones. Dado que cada velocidad es diferente, se emiten fotones en muchas longitudes de onda, y la suma de todos ellos produce una emisión de luz blanca conocida como Bremsstrahlung (BS), que significa literalmente radiación de frenado de electrones [2]. Después del BS, cuando el plasma ha perdido suficiente energía, se lleva a cabo la recombinación entre iones y electrones. Se forman átomos excitados, los cuales liberarán energía a través de sus fotones característicos cuando los electrones descienden a estados de energía más bajos y estables.

En la técnica LIBS es importante considerar el tiempo, debido a las diversas etapas y emisiones. Un correcto análisis será aquel en que se detecte sólo luz de emisiones atómicas. La siguiente imagen muestra un diagrama de las emisiones más reconocidas en la técnica.



Figura 2.6: Esquema de emisiones halladas en un proceso de ablación láser. Los tiempos de emisión dependen de las condiciones de la muestra, así como de la duración del pulso láser.

### 2.4 Análisis de emisión atómica

La duración de la emisión proveniente de la recombinación entre iones y electrones va desde cuantos cientos de nanosegundos hasta unas decenas de microsegundos (dependiendo de la energía suministrada por el pulso láser y las propiedades físicas del material). En este periodo de tiempo es cuando se debe colectar la luz. Un espectrómetro colecta la luz que emiten los átomos de la muestra y, mediante un elemento dispersor contenido (como un prisma o una rejilla de difracción), la separa de acuerdo a sus longitudes de onda. La capacidad de un espectrómetro para separar dos longitudes de onda cercanas se conoce como resolución y depende de su elemento dispersor. Posteriormente, la luz llega a un detector (placa fotográfica, CCD, etc.) que mide la intensidad de luz emitida en cada longitud de onda. Se forma un espectro con las señales de emisión en cierto rango de longitudes de onda, éste será el espectro de la muestra, suponiendo que el material ablacionado es representativo de la muestra. El espectro experimental se compara con espectros, llamados sintéticos, generados a partir de una base de datos con información de los elementos para determinar cuáles están presentes en la muestra. Este análisis se describe en detalle en el capítulo 4. Como se mencionó anteriormente, las emisiones provienen de transiciones electrónicas en el átomo de niveles de energía mayores a menores. Una línea de emisión en una longitud de onda determinada está asociada a la diferencia de energía de los dos niveles energéticos específicos. La intensidad de una línea de emisión depende de la población atómica en el nivel de energía inicial y de la probabilidad de que el descenso se dirija al nivel energético final asociado a esta longitud de onda (o frecuencia). La probabilidad de cada transición se escribe en términos de A<sub>ij</sub> y B<sub>ij</sub>, conocidos como los coeficientes de Einstein [4].

Supóngase una transición genera una emisión cuya frecuencia está dada por

$$\mathbf{h}\boldsymbol{\nu}_{12} = \mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1 \tag{2.4}$$

donde  $E_1$  y  $E_2$  son niveles discretos con poblaciones atómicas  $N_1$  y  $N_2$  átomos/cm<sup>3</sup> respectivamente. Hay tres tipos de procesos que transfieren átomos entre esos dos niveles:

1) Un átomo con energía  $E_2$  puede descender a  $E_1$  con una emisión de energía  $h\nu_{12}$ . La probabilidad por segundo es  $A_{21}$  y el núm. de estas transiciones por segundo cm<sup>3</sup> es  $A_{21}N_2$ .

2) Bajo la influencia de radiación externa de densidad  $\rho \nu_{12}$ , un átomo puede pasar del estado E<sub>1</sub> al E<sub>2</sub> con la absorción de energía h $\nu_{12}$ . La probabilidad de que esto pase en un segundo es  $\rho B_{12}$  y el número de estas transiciones es  $\rho B_{12}N_1$  s<sup>-1</sup>cm<sup>-3</sup>.

3) Puede estimularse (inducirse) la transición de un átomo del estado  $E_2$  al  $E_1$  a través de una radiación de densidad  $\rho \nu_{12}$ . La probabilidad de que esto pase en un segundo es  $\rho B_{21}$  y el número de estas transiciones es  $\rho B_{21}N_1$  s<sup>-1</sup>cm<sup>-3</sup>.

Los coeficientes de Einstein para emisión espontánea  $A_{21}$ , emisión estimulada  $B_{21}$  y absorción  $B_{12}$ , son propiedades intrínsecas de los átomos y pueden, en principio, calcularse si se conocen las funciones de onda de los dos estados partícipes. Si los estados  $E_1$  y  $E_2$  son degenerados, con parámetros de degeneración  $g_1$  y  $g_2$  respectivamente, entonces los coeficientes se relacionan de la siguiente manera:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \tag{2.5}$$

$$A_{21} = (8\pi h \nu^3 / c^3) B_{21}$$
(2.6)

donde  $\nu = \nu_{21} = \nu_{12}$  es la frecuencia de la línea espectral de la transición entre los dos estados [4]. A pesar de lo dicho anteriormente, la energía de ablación, el tiempo de adquisición y el momento en que se abre el detector, son factores que influyen en la intensidad en el espectro. La temperatura del plasma y la densidad electrónica pueden estimarse de la información del ancho de las emisiones. Se toma como ancho de la emisión al rango de longitudes de onda que abarca la emisión con intensidades mayores a la mitad de su altura máxima FWHM (Full Width at Half Maximum). El análisis de temperaturas y densidades electrónicas de los plasmas inducidos no se discute en esta tesis.

### 2.5 LIBS en muestras líquidas

En las secciones anteriores se ha presentado la técnica LIBS aplicada en sólidos considerando pulsos láser con duración de 10<sup>-9</sup> s, en los cuales la técnica ha demostrado cierta eficacia analítica [3]. Cuando se trata de analizar líquidos la historia es diferente ya que se presentan varios fenómenos en los que se disipa energía. Por ejemplo, cuando tiramos una piedra a un lago, el agua salpica y se generan ondas mecánicas en la superficie. Al igual que con la piedra, al inducir energía en forma de pulso láser en un recipiente con agua habrá transmisión hacia el fondo del recipiente, salpicaduras, ondas mecánicas en la superficie, entre otros fenómenos. Además, los plasmas formados en líquidos se enfrían más rápidamente comparados con los plasmas inducidos por láser en aire o en sólidos. La presión del plasma genera una burbuja de cavitación que, a su vez, debilita las líneas espectrales, lo que demanda el uso de altas energías para obtener datos útiles para el análisis espectroscópico. Lo anterior limita el uso de instrumentación compacta para usos fuera del laboratorio.



Figura 2.7: Salpicadura al incidir pulso láser en superficie líquida.



Figura 2.8: Salpicadura de gotas y ondas mecánicas propagándose en la superficie del agua. [15]

A pesar de la baja eficiencia para la excitación y formación de plasmas, LIBS para el análisis de líquidos genera mucho interés debido a las ventajas inherentes de la técnica por sí misma, como el análisis multi-elemental y la mínima preparación química de la muestra [11].

De acuerdo al estado del arte de LIBS, se describen algunas de las técnicas y procedimientos auxiliares más sobresalientes utilizados para aumentar la calidad de la señal del análisis de líquidos. En general, las metodologías reportadas tratan de evitar los problemas asociados a las propiedades físicas de los líquidos:

- Depósito de muestra en sustratos: Se espera a que la muestra se seque y con esto se forma una capa con los residuos sólidos. Luego de varios depósitos se obtiene un conjunto de capas sólidas sobre la superficie del sustrato y ésta se ablaciona para el análisis de las impurezas. El tiempo de espera para que se seque el agua suele ser largo y la señal contiene información sobre la composición del sustrato de depósito [11]. - Análisis en líquido fluyendo (Liquid jet): Si la ablación se produce en un flujo delgado de agua, las perturbaciones de la superficie se reducen significativamente [8,11]. Esto aumenta la reproducibilidad de la señal pulso a pulso, lo que permite colectar promedios de un mayor número de disparos en tiempos cortos en beneficio de la razón señal a ruido.

- Análisis en aerosoles: Mediante un nebulizador, la muestra se lleva a niebla y se ablaciona sin tener las perturbaciones superficiales y pérdidas de energía características de la ablación en bultos líquidos. Se requiere que el volumen de ablación sea mucho mayor que la distancia entre partículas para que haya repetitividad entre pulso y pulso y no se tiene un control preciso entre la posición de las partículas y el volumen focal del pulso laser [11].

- Solidificación: La técnica LIBS es altamente efectiva en sólidos. Llevando el agua a su estado sólido, se evitan problemas de analizarla como líquido. La temperatura de la muestra debe ser controlada [13].

- Levitación: Uno de los métodos de levitación reportados en conjunto con LIBS se basa en la técnica de balance electrodinámico (EDB por sus siglas en inglés), en la que una partícula cargada eléctricamente se sitúa en un campo electrostático para su levitación. Sin embargo, la necesidad de altos voltajes para producir el campo representa un inconveniente en muchas aplicaciones, lo que se refleja en una mayor complejidad y costo, además de limitar el análisis a solamente partículas cargadas eléctricamente [5]. La levitación por presión óptica solamente permite levitar partículas del orden de 1-10 micrómetros de diámetro. Una alternativa más simple y general, libre de estos inconvenientes, es la levitación acústica.

Nótese que tanto las técnicas de levitación como las de deposición de líquidos en sustratos se aplican para permitir la evaporación del líquido. Las muestras reducen su volumen y se incrementa la concentración de impurezas respecto al volumen que las contiene. A este fenómeno le llamamos reconcentración. Reducir el volumen de líquido también disminuye considerablemente el uso de energía. En este trabajo se realiza el análisis químico en una sola gota levitada acústicamente. La técnica de levitación acústica se describe en detalle en el siguiente capítulo.

# Capítulo 3 Levitación acústica

En muchas áreas, como la biología o la química analítica, el estudio de algunas muestras se complica dado que el contacto con un contenedor podría afectar las propiedades a estudiar o interferir de manera no deseada con la muestra. Es decir, una buena herramienta para manipular partículas sin contacto es la levitación. Además, las técnicas de levitación permiten reconcentrar analitos en muestras líquidas, controlando micrométricamente su posición. La reconcentración es una técnica de análisis químico utilizada para elevar las concentraciones de las sustancias presentes en una muestra y así obtener una mejor señal. Al suspender una gota de agua en un medio como el aire, ésta se evapora con el paso del tiempo y las impurezas quedan concentradas en un volumen cada vez menor.

### 3.1 Potencial acústico

Como resultado de la propagación de ondas acústicas, se tiene un movimiento de las partículas del aire y, por tanto, creación de zonas de mayor y menor densidad de aire. Esta diferencia crea una presión instantánea, que puede aplicarse a partículas cercanas.

Gor'kov [9] derivó una expresión para encontrar la fuerza acústica actuando sobre una pequeña esfera en un campo acústico arbitrario. Esta fuerza se expresa en términos del potencial acústico U.

$$U = 2\pi R^3 \left[ \frac{f_1}{3\rho_0 c_0^2} \left\langle \left( p_1^{in} \right)^2 \right\rangle - \frac{f_2 \rho_0}{2} \left\langle \mathbf{u}_1^{in} \cdot \mathbf{u}_1^{in} \right\rangle \right]$$
(3.1)

Donde  $p_1^{in}$  y  $\mathbf{u}_1^{in}$  son, respectivamente, la presión acústica a primer orden y la velocidad de la partícula en la posición de la esfera. R es el radio de la esfera. Los factores  $f_1$  y  $f_2$  dependen de las propiedades mecánicas de la partícula y del medio [9]. Del potencial U (también llamado potencial Gor'kov), la fuerza sobre la esfera se calcula por:

$$\mathbf{F}_{ac} = -\nabla \mathbf{U} \tag{3.2}$$

Hay dos grandes categorías de levitación acústica: de onda estacionaria y de campo cercano. Sin embargo, la clasificación puede extenderse a cinco tipos (figura 3.1): levitación acústica de onda estacionaria, de campo cercano, de campo cercano invertida, de campo lejano y levitación de un sólo haz [9].



Figura 3.1: Esquema general de la clasificación de levitación acústica en cinco tipos.

De los anteriores, la técnica más comúnmente usada para suspender partículas en el aire es la de onda estacionaria. Se puede conseguir una onda estacionaria al oponer un transductor y un reflector (o dos transductores, o dos arreglos de transductores). A estos levitadores se los conoce como acústicos uniaxiales.

En el caso de un campo de onda estacionaria plana, objetos sólidos y pequeñas gotas pueden hacerse levitar cerca de los nodos de presión de la onda. Al considerar una presión descrita por una función senoidal se obtiene el potencial de la forma

$$U = \frac{p_0^2 \pi R^3}{\rho_0 c_0^2} \left[ \frac{\cos^2(kz)}{3} - \frac{\sin^2(kz)}{2} \right].$$
 (3.3)

Este potencial se puede ver en la figura 3.2.a y su presión en 3.2.b.



Figura 3.2: Se muestra una simulación numérica de: a) el potencial de Gor'kov para una onda estacionaria entre un transductor y un reflector y b) la presión en cada punto del plano con este potencial acústico [9].

La partícula debería levitar en las posiciones en el eje z donde la presión acústica es cero. Sin embargo, debido a la acción de la gravedad, el equilibrio se alcanza levemente debajo de los nodos como se puede observar en la figura 3.3. La distancia  $\Delta z$  puede ser calculada en función de las propiedades de la partícula y la onda estacionaria.



Figura 3.3: Levitación de una esfera cerca del nodo de presión de una onda acústica estacionaria entre un transductor y un reflector.

## 3.2 Generación de onda estacionaria

Los levitadores acústicos uniaxiales se dividen en dispositivos resonantes y no resonantes. En un levitador de tipo resonante con superficies planas, la distancia entre el transductor y el reflector debe ser múltiplo entero de media longitud de onda para ajustarse a uno de los modos resonantes de la cavidad. Sin embargo, se ha comprobado que al usar superficies cóncavas se incrementan las fuerzas radiales y axiales para hacer levitar objetos [9] y se determinó que para un sistema con ambas superficies cóncavas las distancias deben ser múltiplos de  $\lambda/1.86$  [5]. La distancia de separación se puede ajustar para alcanzar diferentes órdenes de resonancia, con más nodos y hacer levitar más partículas.



Figura 3.4: Simulación de presión acústica para sistema cóncavo-cóncavo [5].

Mediante simulaciones de presión acústica entre las placas cóncavas en función de la frecuencia de oscilación del transductor se determinó la frecuencia de resonancia de dicho sistema (figura 3.4) [5]. El transductor se alimenta con una onda sinusoidal modulada a 41.5 kHz y amplitud de 400V para generar la onda mecánica, al transductor se acopla un sonotrodo, que amplifica esta onda, con la cual se genera el potencial acústico para la levitación de partículas (figura 3.5).



Figura 3.5: Descripción gráfica del funcionamiento del levitador acústico.

# Capítulo 4 Método de análisis

Para el análisis de los datos obtenidos por la técnica se usa una interfaz gráfica llamada AtomicSpectra desarrollada previamente en lenguaje Matlab [12]. A continuación, se describe su funcionamiento.

### 4.1 Recopilación de datos

El código de AtomicSpectra utiliza los datos en extensión ".txt" o ".dat" como entrada en donde se obtienen la longitud de onda y la intensidad para graficar el espectro de emisión de la muestra. Posteriormente permite hacer un análisis de pre-procesamiento espectral como sustracción (figura 4.1), interpolación del espectro, selección de cierto rango de longitudes de onda, reconocimiento de emisiones y otras funciones no especificadas en este trabajo.



Figura 4.1: Sustracción de fondo del espectro experimental.



Figura 4.2: Identificación de emisiones y correlación con emisiones de múltiples elementos.

## 4.2 Análisis multielemental

AtomicSpectra utiliza una base de datos del NIST (National Institute of Standards Technology) que contiene la información atómica (longitud de onda e intensidad relativa de emisiones) de todos los elementos y sus primeros y segundos grado de ionización. Con lo anterior, y para cada elemento, el programa genera espectros sintéticos con un perfil Lorentziano para cada emisión. El perfil se usa para presentar los datos en un espectro más representativo de una emisión experimental, ya que, principalmente por la colisión de electrones, las emisiones presentan un ensanchamiento y no son líneas monocromáticas [12]. Se hace una correlación entre los picos del espectro experimental y los de la base de datos cargada en el programa para sugerir los elementos a los que podría pertenecer cada emisión (figuras 4.2 y 4.3).



Figura 4.3: Espectro experimental y tabla con posibles elementos presentes. Los elementos son enlistados de acuerdo al valor de su correlación

En el espectro vienen incluidas emisiones de todos los elementos presentes incluidos en la muestra en este rango de longitudes de onda. Algunas emisiones de varios elementos coinciden en longitud de onda. Esto debe considerarse al hacer la comparación con los espectros sintéticos para no perder información.

### 4.3 Discriminación de emisiones

Hay cierta posibilidad de que se correlacionen elementos que no se encuentren en la muestra. La figura 4.2 muestra dos emisiones detectadas en cierto experimento y una lista de elementos con emisiones en longitudes de onda similares. En las figuras 4.4 a 4.7 se superponen las gráficas de las emisiones de algunos de estos elementos. Es notable que a pesar de que AtomicSpectra les asigna cierta correlación por esas dos emisiones, el espectro no corresponde a xenón, neón ni cobre, por las emisiones faltantes, sino a calcio.





Figura 4.4: Comparación del espectro experimental con espectro sintético de Ca II.



Figura 4.5: Comparación del espectro experimental con espectro sintético de Xe I.





Figura 4.6: Comparación del espectro experimental con espectro sintético de Ne II.



Figura 4.7: Comparación del espectro experimental con espectro sintético de Cu II.

### 4.4 Calibración de espectros

Es necesario asegurar que los espectros obtenidos estén calibrados, es decir, que los datos no tengan un error sistemático que impida analizarlos o que cause errores en la determinación de la presencia de ciertos agentes. Se debe verificar la calibración de dos cualidades/dimensiones:

- Calibración en longitud de onda:

Es importante que los pixeles de los detectores registren la luz correspondiente a la longitud de onda que dicen hacerlo. Para verificar que no hay un error de corrimiento en esta calibración se miden espectros de elementos cuyas emisiones son bien conocidas y se verifica que los datos experimentales correspondan a los teóricos.

Como ejemplo de este tipo de calibración, en esta tesis se midió un espectro de una lámpara del laboratorio que contiene mercurio (Hg).



Figura 4.8: Comparación de espectro obtenido de una lámpara con Hg y el espectro sintético de este elemento.

Se puede ver que el espectro de la lámpara coincide en longitud de onda con las emisiones de los elementos que la componen. De esta forma podemos asegurar calibración en longitud de onda.

#### - Calibración en la intensidad:

Para el análisis cuantitativo de impurezas en agua se calculan las concentraciones a partir de las intensidades de los picos en los espectros experimentales. Dos factores importantes que se tienen que considerar al comparar las intensidades de varios picos en los espectros experimentales con los picos de los espectros sintéticos son la curva de sensibilidad del espectrómetro y la respuesta de la rejilla de difracción. Lo anterior hace recomendable una corrección en las intensidades, especialmente en las áreas donde los sensores no responden de manera óptima. En el presente trabajo de tesis se usó una rejilla con función de respuesta suave en las longitudes de onda requeridas. Las variaciones a las intensidades son menores a las variaciones por repetitividad de LIBS y por tanto no es necesario este ajuste.

# Capítulo 5 Instrumentación, montaje y procedimiento experimental

## 5.1 Láser

Para la ablación se usaron pulsos de 10 ns (FWHM) con longitud de onda de 532 nm, obtenidos de un láser Surelite Continuum II de Nd:YAG, con energías de ~25 mJ. Se usó la longitud de onda de 532 nm debido a que los espejos, los filtros, las lentes y la fibra óptica usadas en el experimento funcionan óptimamente en esa longitud de onda.



Figura 5.1: Láser Nd:YAG usado en los experimentos.

## 5.2 Elementos ópticos

Hay tres segmentos del experimento que requieren elementos ópticos para guiar la luz. El enfoque del láser de Nd:YAG, la colección de luz del plasma, y la alineación son procesos que se logran con lentes y espejos.

#### 5.2.1 Alineación del haz láser.

Dos de los sistemas más simples para alinear un haz de láser son el Sistema Z y el Sistema 4. Estos sistemas usan sólo dos espejos, dos monturas que permitan pequeñas rotaciones y dos puntos de referencia (objetivos). Obtienen sus nombres de la forma del camino óptico del haz en cada caso. Se acomodan los espejos manualmente a modo que el haz se acerque a la línea deseada. Se colocan los objetivos para tener definido este camino, el primer objetivo se coloca cerca del espejo 2 y el segundo objetivo se coloca lejos, en la línea que queremos que sea nuestro camino óptico. Se utiliza la montura del espejo 1 para hacer que el haz pase por el centro del objetivo 1, después, se ajusta la montura 2 para que el haz se centre en el objetivo 2. Esto se puede repetir varias veces hasta que se logra tener una buena alineación en los dos objetivos. Para el láser de ablación se implementó el sistema con forma de 4, con dos espejos NB1-K13 y monturas KM1CE de la marca Thorlabs.



Figura 5.2: a) Espejos NB1-K13 para haz de luz láser de 1064nm y 532nm. b) Monturas con ajuste angular.



Figura 5.3: Sistemas de alineación de haz láser con dos espejos. a) Sistema Z. b) Sistema 4. [18].

#### 5.2.2 Lente de enfoque

Se usó una lente doblete acromática de 100 mm de distancia focal y diámetro de 1 pulgada con código AC254-100-A-ML de la marca Thorlabs (figura 5.5.A).

Los dobletes acromáticos tienen un desempeño óptico muy superior a las lentes planoconvexas individuales, en cuanto a enfoques más precisos, como se muestra en la figura 5.4 [17]. Para nuestro propósito, lo anterior se manifiesta como una mayor resolución en el control de la posición en la que se genera el plasma.



Figura 5.4: Se muestra una comparación de una lente plano-convexa enfocando un rayo láser de 633 nm y un doblete acromático enfocando el mismo rayo láser. La cintura de enfoque del doblete es 4.2 veces más pequeña que la cintura de la lente plano-convexa.

#### 5.2.3 Lente de colección

Se usa una lente plano-convexa de 50mm de distancia focal y una pulgada de diámetro LA1131-ML de la marca Thorlabs (figura 5.5.B) para enfocar la luz de la emisión en una fibra óptica conectada al espectrómetro. Con la lente se genera una imagen real de la luz proveniente del plasma en la entrada de la fibra óptica. La lente se colocó a 2 distancias focales tanto de la muestra como de la fibra para una colección optimizada de la luz.



Figura 5.5: Lentes utilizadas para el enfoque (A) y la colección de luz (B), cada una tiene inscrito el modelo y la distancia focal.

## 5.2.4 Fibra óptica

La luz del plasma pasa por la lente y se enfoca en un extremo del paquete de fibra óptica. Se usa un paquete de fibra óptica LG-455-020-3 Princeton Instruments, que contiene 19 fibras de 200 µm, con conectores SMA en los extremos de iluminación (figura 5.6).



Figura 5.6: Fibra óptica.

## 5.3 Cámara de levitación

El primer diseño mecánico del levitador utilizado en mediciones preliminares de este trabajo se construyó en el Centro de Investigaciones en Óptica A. C. (CIO) [5]. Este sistema de levitación se diseñó con el objetivo de poder transportarlo, por lo que se construyó de forma robusta y relativamente pesada. Sin embargo, para la optimización y caracterización del análisis espectroscópico, este sistema no es eficiente para el proceso de alineación óptica, donde se requiere un control preciso de la posición de las muestras con respecto a la posición del volumen de enfoque del láser. Es decir, se requiere un sistema liviano que pueda trasladarse con facilidad y que ofrezca resolución micrométrica durante los experimentos. Por esta razón el sistema de levitación se montó en una base mecánica más compacta con una reducción en peso considerable, lo cual permite su posicionamiento con resolución micrométrica al utilizar placas traslacionales en los tres ejes, esto garantiza una mayor flexibilidad en la alineación óptica.

El sistema de levitación consta de un transductor piezoeléctrico tipo Lángevin, alimentado con una onda sinusoidal de 40 kHz y una amplitud de 400 V. La onda sinusoidal se genera con el circuito que se muestra en la figura 5.6, desarrollado también en el CIO. Se adapta un amplificador de aluminio al piezoeléctrico y se sitúa cerca de un rebotador. Entre de ambas placas se coloca la gota, dentro del potencial acústico. En la figura 5.7, se presenta un diagrama ilustrativo del sistema de levitación.



Figura 5.7: Componentes de la cámara de levitación. A la izquierda, la base, armada con dos monturas con rosca para lentes LCP01 y cuatro barras [Thorlabs]. A la derecha se muestran los elementos de sujeción, el transductor piezoeléctrico y el reflector. El reflector se embona en un adaptador SM2A11 para situarlo en la parte superior de la base. Una pieza hecha a las medidas de la montura LCP01 y del transductor se coloca en la parte inferior para sujetarlo.

#### 5.3.1 Dimensiones y estabilidad de la gota

Para determinar el tamaño de las gotas se toman fotografías en el instante deseado a través de una cámara fotográfica Canon EOS 6D con sensor de formato completo (full frame) de 20.2 Megapíxeles. A esta cámara se le acopla con un lente macro 90mm (Tamron) para producir una amplificación de imagen 1:1 y correlacionar las dimensiones con el tamaño de los pixeles. El tamaño de pixel del sensor de la cámara es de 6.5 micrómetros. También se toman fotografías para determinar cómo varía la posición de la gota al pasar el tiempo. En la figura 5.8 se muestra la colocación de esta cámara.

### 5.4 Control del punto de levitación

La lente de enfoque está fija para que el plasma se genere en un punto específico y la fibra óptica se fija para que colecte luz proveniente de este mismo punto focal. El sistema de levitación se alinea de tal forma que el punto de levitación de la gota coincida con el punto focal del láser. Sin embargo, debido a que no se tiene un control preciso del tamaño de las gotas inyectadas, el peso de cada una de ellas varía y consecuentemente la posición de la gota es distinta en una escala micrométrica. Estos cambios de posición de la gota se contra-restan con las placas traslacionales donde se ha montado el sistema de levitación.

Con el fin de monitorear la posición de las gotas levitadas y ajustarla a la posición requerida, se coloca un segundo láser continuo de 532 nm que sirve como haz de guía al alinearse (con el sistema de alineación Z) colinealmente a los pulsos láser de ablación. El haz de guía llega a la lente AC254-100-A-ML, se enfoca en el mismo punto que el pulso del láser de ablación y después diverge; a cierta distancia se coloca una pantalla en donde se proyecta el haz del láser. Si la gota está en el camino del láser se genera un esparcimiento de luz hacia adelante y se proyecta en una pantalla. Según el tamaño de la gota, se proyectan patrones de difracción con círculos concéntricos, lo que nos indica la correcta posición de la gota en el plano YZ. La alineación en el plano XZ se verifica con la cámara Canon, desde un eje perpendicular a la propagación de los haces como se ilustra en la figura 5.8.



Figura 5.8: Posición de la cámara Canon y de la pantalla respecto a la cámara de levitación. La propagación del haz del láser corresponde al eje x.

El esparcimiento hacia adelante o patrón de difracción proyectados en la pantalla coinciden con la proyección de los pulsos láser para garantizar la ablación de las gotas. Para posicionar correctamente a la gota a los planos de enfoque, se monta la cámara de levitación en una plataforma de tres ejes traslacionales acoplados, uno para cada eje espacial, como se muestra en la figura 5.9.



Figura 5.9: a) Placas traslacionales para cada eje y barra escuadra para formar la base para el levitador. b) Levitador montado en la base traslacional XYZ.

## 5.5 Espectrómetro

La fibra óptica descrita en la sección 5.2.3 lleva la luz del plasma a un espectrómetro SpectraPro HRS-300 de la marca Princeton Instruments con un sensor ICCD (Intensified Charge Coupled Device). Contiene un monocromador con tres rejillas de difracción intercambiables, las cuales tienen resolución de 300, 600 y 1080 g/mm. El espectrómetro transmite los datos de las emisiones a la computadora a través del software WinSpec 32.



Figura 5.10: Espectrómetro SP-2500.

## 5.6 Electrónica de señales

Los sistemas de ablación y de colección de luz operan al pulsar un botón, que por corto circuito envía un pulso a un controlador de retrasos (PDG: *Pulse Delay Generator*). El PDG envía una señal al láser y una señal al espectrómetro. La señal que va al láser hace que éste se dispare. La segunda señal es enviada al espectrómetro para adquirir. El PDG también controla el periodo de adquisición del detector.

### 5.6.1 Sincronización

Como se mencionó en la sección 3 del capítulo 2, la técnica tiene un factor temporal, por lo que es indispensable poder controlar el orden cronológico en que se dan los procesos. A 120 microsegundos  $\pm$  10 ns de que se ha presionado el botón se dispara el láser y 400 ns después el detector colecta la luz proveniente del plasma. En la figura 5.11 se muestra un controlador temporal de pulsos (PDG) de la marca BNC.



Figura 5.11: PDG BNC: Controlador temporal de pulsos (Pulse Delay Generator) de la marca BNC.

El montaje experimental de este trabajo incluye las siguientes zonas y aparatos correspondientes:



Figura 5.12: Montaje experimental de este trabajo.

## 5.7 Procedimiento experimental

Antes del análisis de las muestras se realizan los siguientes pasos:

Generación de señal LIBS

- 1.- Se coloca la muestra en la cámara de levitación.
- 2.- Se toma una fotografía de la gota inicial, con el fin de calcular la masa inicial de la muestra.
- 3.- Se espera a que la gota se evapore hasta el tamaño requerido.
- 3.- Se toma una fotografía de la gota final, con el fin de calcular la masa final de la muestra.
- 4.- Se ajusta la posición de la gota al punto de ablación.
- 5.- Se dispara el pulso láser.
- 6.- Se guarda el espectro para su posterior análisis.

Análisis de señal LIBS

- 7.- Se hace un reconocimiento de los elementos a los que pertenecen las emisiones.
- 8.- Coeficiente de reconcentración por gota.
- 9.- Por promedio de 5 adquisiciones de espectros se analiza el SNR para cada concentración.

# Capítulo 6 Resultados

El armado del sistema es un resultado en sí mismo, dado que fue un proceso de pruebas, aprendizaje, cambios y mejoras. Sin embargo, el propósito de este montaje es el análisis químico de los componentes de muestras de agua. En este capítulo se presenta la optimización de parámetros previo al análisis químico de las muestras de análisis. Posteriormente se presenta un análisis cualitativo y cuantitativo de ciertos metales pesados de interés disueltos en agua.

### 6.1 Optimización y caracterización de parámetros experimentales

Con fotografías tomadas periódicamente se mide el diámetro y el desplazamiento relativo respecto al nodo de las gotas levitadas. Como ya se ha mencionado, estos desplazamientos se pueden corregir con los ejes traslacionales para una correcta ablación. La figura 6.1 muestra la posición en los ejes X y Z de una gota milimétrica levitando sin dicha corrección.

Se muestra también la variación temporal del diámetro de la gota (figura 6.2). El analito o soluto disuelto en la muestra líquida no se evapora, como sucede con el agua, por lo que la concentración de éste aumenta. A este proceso en el que el porcentaje en masa del analito aumenta con respecto al volumen del líquido que lo contiene se le conoce como "reconcentración" en masa y se mide en unidades de masa por unidad de volumen, por ejemplo: microgramos por litro [ $\mu$ g/L]. En el caso de las trazas, las concentraciones pueden expresarse en unidades de una sustancia diluida en otra, por ejemplo: partes por millón [ppm].



Figura 6.1: Desplazamiento de la gota desde la posición inicial de levitación.



Figura 6.2: Decrecimiento del diámetro de una gota de 700 micrómetros en función del tiempo de secado.

Dependiendo de los diámetros iniciales y al momento de ablación se tiene una cierta reconcentración. Una mayor reconcentración generalmente implica un mayor SNR. La figura 6.3 muestra cómo la reconcentración influye en la señal. Para el caso de la gota A, se esperó a que se evaporara desde un diámetro de 1060 micrómetros hasta 390 micrómetros aproximadamente. La gota B fue ablacionada, sin esperar evaporación, con un diámetro de 1070 micrómetros aproximadamente El cambio del tamaño de las gotas depende de la temperatura y humedad. Los experimentos se realizaron a 22 °C  $\pm$  1°C y humedad relativa del 40%  $\pm$  2%.

La reconcentración aumenta al paso del tiempo y esto mejora la relación SNR; sin embargo, alrededor de los 200 micrómetros la estabilidad de la gota decrece, como se puede ver en las figuras 6.1 y 6.2. Por lo anterior, no se analiza la muestra en el caso ideal en el que las impurezas levitadas están totalmente secas, en donde el factor de reconcentración es máximo, sino que se analiza la muestra cuando la gota tiene un diámetro alrededor de los 250 micrómetros de diámetro, evitando así una variación o nula detección de señal debido a la inestabilidad en la levitación de gotas más pequeñas.



Figura 6.3: Comparación de los espectros obtenidos por la gota A y la gota B.

## 6.2 Análisis cualitativo

Como fase inicial se realizó la identificación de elementos presentes en muestras de agua potable o agua de grifo. En estas muestras se identificaron Mg y Ca (Figuras 6.4 y 6.5, respectivamente), entre otros elementos no mencionados. La detección de estos elementos es de esperarse ya que el agua de grifo contiene concentraciones del orden de decenas de ppm (mg/L) [16]. Los espectros mostrados en las figuras 6.4 y 6.5 representan señales obtenidas de un solo experimento, por lo que su señal y razón señal a ruido pueden mejorar considerablemente al adquirir y promediar múltiples espectros, proceso típico de la técnica LIBS.



Figura 6.4: Espectro de una muestra de agua del grifo y espectro sintético de Ca.



Figura 6.5: Espectro de agua de la llave de la UNAM y espectros superpuestos de Mg.

La identificación de minerales presentes en agua de grifo a partir de un solo espectro es un buen parámetro para aplicar la metodología propuesta a la identificación de elementos presentes a nivel traza. En este sentido, se analizaron muestras líquidas con trazas específicas. Las figuras 6.6 y 6.7 muestran espectros experimentales y su correlación con espectros sintéticos específicos, que confirman la presencia de Fe, Pb y Cd de dos soluciones distintas.



Figura 6.6: Espectro de emisiones de una muestra con Pb y Fe, y espectros sintéticos de estos elementos en la misma región espectral. Una emisión característica del Pb se muestra en 405.7 nm.



Figura 6.7: Espectro de emisiones de Cd experimentales y sintéticas.

## 6.3 Análisis Cuantitativo

En este trabajo, se midió la intensidad de las emisiones LIBS obtenidas de experimentos realizados con trazas de cadmio (Cd) y bario (Ba) para muestras con distintas concentraciones de estos elementos. La variación de dicha intensidad permite generar curvas de calibración con las cuales se puede estimar el límite de detección (LOD) de la técnica para cada caso.

Debido a las diferentes concentraciones de analito, el error para cada muestra se traduce en incertidumbres proporcionales a dicha concentración (como se verá en las gráficas con ejes lineales de las figuras 6.8 y 6.10). Así, un error del 20% en una muestra con 5ppm implicaría mediciones de  $5\pm1$  ppm; mientras que mismo porcentaje de error en una muestra con 50ppm implicaría mediciones de  $50\pm10$  ppm.

#### 6.3.1 Cadmio

A partir de las emisiones de Cd (Figura 6.7) se hace un ejemplo de análisis cuantitativo. Se toman mediciones de soluciones líquidas con Cd presente en proporciones de 25, 15, 10, 5 y 1 ppm. Se hacen promedios del cociente de intensidad de emisión entre intensidad del ruido (SNR por las siglas en inglés de Signal to Noise Ratio) de cinco disparos para cada concentración.

La figura 6.8 muestra la tendencia del SNR en función de la concentración con un ajuste lineal de los datos experimentales. La intersección entre el ajuste lineal y el nivel SNR=1 representa la concentración a la cual la intensidad de emisión se perdería en el ruido. Esta gráfica sirve como curva de calibración. Se observa que la concentración mínima detectable (SNR=3) es de alrededor de 700 ppb.



Figura 6.8: Tendencia del cociente SNR en función de la concentración de Cd en agua (30 mJ), arriba con ejes lineales y abajo figuran los mismos datos, pero con ejes logarítmicos.

#### 6.3.2 Bario

Se toma una muestra estándar de Bario con 100ppm y se hacen diluciones a 25, 10, 5 y 1 ppm. Se obtuvieron espectros de la emisión de Ba en 553.5 nm (figura 6.9). De la misma manera que se hizo con el Cd, con los datos de estos espectros se hacen promedios del SNR para cada concentración.

La figura 6.10 muestra la tendencia del SNR en función de la concentración de Ba con un ajuste lineal de los datos experimentales. Se observa que la concentración mínima detectable (SNR=3) es de alrededor de 500 ppb. Es necesario insistir que los SNRs y Límites de detección obtenidos en los experimentos se obtienen a partir del promedio de 5 espectros medidos con un disparo único (single-shot).



Figura 6.9: Espectro característico de Ba.



Figura 6.10: SNR en función de la concentración de Ba. Gotas ablacionadas con 30 mJ.

# Capítulo 7 Conclusiones

La técnica de espectroscopia de rompimiento inducido por láser (LIBS) aplicada a gotas levitadas, en conjunto con el programa AtomicSpectra permite la identificación de la mayoría de los elementos contenidos en muestras de agua. Este trabajo reporta varias ventajas de la técnica, las cuales se describen a continuación.

#### • Concentraciones medibles:

La técnica permite la identificación de múltiples elementos presentes en la muestra en un solo disparo. Sin embargo, cada elemento tiene distintas propiedades de ionización. El límite de detección para cada elemento es diferente aun con las mismas condiciones experimentales. En este trabajo se reporta que la concentración mínima de Cd que se puede medir, con los parámetros experimentales mencionados y la metodología que se describe en este trabajo, al momento, es de 0.7 ppm y de Ba de 0.5 ppm. En el caso particular del Bario, la norma mencionada en la introducción de este trabajo muestra que su límite permisible en agua para uso humano es 0.7 ppm, por lo que esta metodología presentada es capaz de monitorear este contaminante por debajo de su límite permisible. Es muy notable que los SNR y límites de detección obtenidos en los experimentos se obtienen de un promedio de solo 5 disparos, en contraste con los reportes de la literatura, donde generalmente se promedian adquisiciones de un número mucho mayor de eventos. Esto significa que la metodología presentada tiene un gran potencial de mejora en relación a los sistemas de análisis actuales.

• Bajo consumo energético:

En el arreglo experimental utilizado en este trabajo sólo se requiere de una baja energía para generar las emisiones atómicas. Esto, entre otras cosas, permite la portabilidad de un prototipo que incluya láseres compactos y de bajo costo, ya que dicho prototipo que puede realizarse con láseres pulsados disponibles en el mercado. La técnica ofrece la posibilidad de análisis *in situ* y en tiempo real muestras líquidas, abriendo las puertas al análisis de contaminantes de agua fuera del ámbito de laboratorio, de acuerdo al propósito de esta investigación.

• Velocidad de análisis:

La muestra se excita con luz y se colecta información de la luz del plasma. Después de disparar el láser para ablacionar la gota, el espectro de las muestras tarda sólo unos cuántos milisegundos en aparecer en la pantalla, con el cuál se hace el análisis de composición de la muestra. La mayor contribución al periodo de análisis es en el secado de la gota, que está en el orden de los 5-10 minutos.

La levitación acústica permite la reconcentración de las impurezas presentes en la muestra. Entre más pequeña sea la gota al ablacionar, el espectro contiene menos ruido proveniente del líquido. Sin embargo, el tamaño óptimo de la gota para realizar la ablación está alrededor de los 250 micrómetros de diámetro, ya que para gotas más pequeñas la estabilidad de la levitación decrece considerablemente.

Como áreas de futura mejora a la técnica se sugiere lo siguiente:

Debe mejorarse la estabilidad de la levitación y el control de los tamaños iniciales de las gotas para disminuir el error en los resultados del análisis.

Un ajuste de las curvas de calibración, considerando adecuadamente un coeficiente de reconcentración para cada muestra, podría mejorar la tendencia para calcular con mayor certeza el límite de detección.

## Apéndice I Diseño del levitador preliminar

En una estructura de acero con cuatro postes entre base y placa superior, el piezoeléctrico con amplificador y el reflector se sitúan de la siguiente forma: En la placa superior de centra el reflector y se acopla a una cabeza milimétrica que permite cambiar su altura. En la base se sitúa el transductor piezoeléctrico con amplificador sobre dos ejes traslacionales para centrarlo respecto al reflector (Figura 7.1).

La base de este diseño es de aproximadamente 6 kg, por lo que su traslación en rangos micrométricos es relativamente complicada. Este diseño es útil para el primer montaje: La idea era tener una partícula fija y mover el punto de enfoque y colección de luz a donde estuviera esta gota. Lo anterior resultó en una baja practicidad en la colocación entre muestra y muestra por lo que se desarrolló la idea del segundo montaje mostrado en el capítulo 5 (Figura 5.8).



Figura 7.1: Base y componentes del levitador utilizado en mediciones experimentales preliminares.

## **Apéndice II**

## Póster de divulgación, presentado en el CNF 2017



ESTADO DE MORELOS

ANÁLISIS QUÍMICO DE CONTAMINANTES DEL AGUA EN MUESTRAS ACÚSTICAMENTE LEVITADAS POR



## ESPECTROSCOPÍA DE ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER

Jairo C. Peralta<sup>1</sup>, Dr. Victor Contreras<sup>\* 1,2</sup>, Dr. Horacio Martinez<sup>2</sup>

1.Centro de Investigación en Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de Morelos 2.Instituto de Ciencias Físicas. Universidad Nacional Autónoma de México

#### victor@icf.unam.mx Resumen

La transición electrónica de un orbital mayor a uno menor da como resultado la emisión de un fotón, con frecuencia proporcional a la diferencia de energías entre los orbitales. Dado que cada elemento posee valores diferentes en su esquema de niveles energéticos, las frecuencias de emisión son características para cada uno. La técnica de espectroscopia de rompimiento inducido por láser (LIBS) produce un plasma, a partir de la muestra, que permite estudiar la emisión atómica.

La caracterización química del agua debe garantizar que su uso sea adecuado, es decir, que no cause enfermedades o deterioro al medio donde está contenida



Esta investigación pretende sentar las bases para el prototipo de un dispositivo que identifique in situ y en tiempo real los elementos químicos de una muestra de agua.

## LIBS



Cada átomo emite fotones con energías características, que se identifican por su longitud de onda y equivalen a una huella digital.



La técnica se resuelve en el tiempo: se analiza solo la luz que nos interesa.

En líquidos, la señal de las emisiones atómicas es mala debido a diversas pérdidas de energía.



Foto de sombras de un pulso láser en superfície líquida

Arreglo y análisis



Para la identificación atómica, se compara el espectro experimental con un espectro sintético generado con la base de datos del NIST.

Una gota levitada se evapora por el aire; por ende, los materiales a

analizar se concentran y se alcanza una mejor señal.



## Referencias

 Nasser, Essam. Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics. USA, Iowa. ISBN: 0-471-63056-X.

2.- Noll, Reinhard (2012). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and applications. ISBN: 978-3-642-20667-2.

3.- Miziolek, Andrzel W. et al. (2006). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications. Cambridge University. USA. ISBN:10 0-521-85274-9

4.- Jagdish P. Singh. Surya N. Thakur. Elsevier (2007). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. ISBN: 978-0-444-51734-0

5.- Valencia Murillo, Abraham R. (2017). Sistema de levitación ultrasónica para análisis espectroscópico de muestras líquidas. León, Guanajuato, México.

6.- De la Peña, Luis (2006). Introducción a la mecánica cuántica (3.ª edición). México, D. F. ISBN: 968-16-7856-7.

7.- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994 "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".

8.- S. Musazzi. U. Perini. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Springer Series in Optical Sciences. Violeta Lazic. Chapter 8. LIBS Analysis of Liquids and of Materials Inside Liquids.

9.- Andrade, Marco A.B. et al. (2017). Review of progress in acoustic levitation. Institute of Physics, University of Sao Paulo, Brazil.

10.- David Harvey (2016). Chemistry Libre Texts. DePauw University. https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Northeastern/10%3A\_Spectroscopic\_Methods

11.- Järvinen, S. (2016). Single particle laser-induced breakdown spectroscopy for elemental analysis of water and bioaerosols. Tampere: Tampere University of Technology.

12.- Contreras, Victor U. (2013). Double-Pulse and Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) on quantitative analysis. CIO A.C.

13.- H. Sobral, R. Sanginés, A. Trujillo-Vázquez, (2012). Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta B.

14.- Minería. Secretaría de Economía. http://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria

15.- Drop Ripple HD Wallpaper. Arek Socha. Wallpapers Wide. http://wallpaperswide.com/water\_drop\_ripple\_2-wallpapers.html

16.- Calcium and Magnesium in Drinking-water: Public health significance. Wolrd Health Organization. 2009. ISBN: 978-92-4-156355-0.

17.- Dobletes acromáticos. Thorlabs. <u>https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\_id=2696&pn=AC254-100-</u> <u>A-ML#3441</u>

18.- Edmund Optics. Simplifying Laser Alignment.
<u>https://www.edmundoptics.com/resourses/application-notes/lasers/simplifying-laser-alignment/</u>