

Cuantificación de cationes metálicos en agua con LIBS por deposición sobre una superficie de acero rayada con lápiz HB

Diego Jijón^{1*} César Costa Vera^{1,2}

¹ Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Física, Ladrón de Guevara E11-256, Apartado 17-12-866, Quito-Ecuador.

² Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas –GETNano– Diego de Robles y Vía Interoceánica, Universidad San Francisco de Quito

*Autor principal/Corresponding author e-mail: judijival@hotmail.com

Editado por/Edited by: Robert Cazar, M.Sc.

Recibido/Received: 10/27/2011. Aceptado/Accepted: 11/03/2011.

Publicado en línea/Published on Web:12/20/2011. Impreso/Printed:12/20/2011.

Abstract

The use of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) together with a pencil lead substrate for the quantitative analysis of salts dissolved in liquids provides is introduced as a very efficient and sensitive analytical method. In this work we have compared five substrates over which aqueous solutions of salts were left to dry, and then submitted for analysis with LIBS. The comparison was based in analytical parameters such as the sensitivity and linearity of each substrate. We found that from these, the surfaces of graphite and a steel surface scratched with pencil HB gave the best results. The concentration of the salt (cation) in the solution was made to correspond to the areas of specific peaks for each corresponding atom. In this work, we used a method introduced by Jijón *et al.* [1] for data handling. This spectra selection method produces better linearity in calibration curves and much smaller errors that translate into correlation coefficients closer to 1, in this work correlations index up to 0.98 were determined. We introduced an experimental setup with mirrors to study the self-absorption effect, showing in this work the lost of linearity in the peak areas at high concentrations. We observed an indentation in the center of the Cs and K peaks, and the lost of signal LIBS of the spectrum of each peak analyzed with mirrors. In the last part of this work, we applied the methodology for quantification introduced to quantification of arsenic dissolved in water, as a real life application for concentrations until 1000 ppm. The non linear calibration curve for the whole range in this case was fitted to an exponential function with 0.993 of correlation index. The detection limit calculated for the arsenic in water was 3.2 ppm and this result is very satisfactory compared with those reported on literature for LIBS.

Keywords. LIBS, quantitative analysis, LIBS quantification, liquid analysis.

Resumen

En este trabajo se introduce la aplicación de LIBS (Laser-induced Breakdown Spectroscopy) junto con un sustrato novedoso de acero rayado con lápiz HB para el análisis cuantitativo de sales disueltas en líquidos provistas como un método analítico eficiente y sensible. Para esto, se han comparado cinco sustratos sobre los cuales se dejaron secar soluciones en agua de sales, cuyos depósitos se analizaron posteriormente con LIBS. Las comparaciones se basaron en parámetros analíticos tales como sensibilidad y linealidad. Se encontró que de éstas, las superficies de grafito y la de acero rayado con lápiz HB dieron los mejores resultados. La concentración de la sal (catión) en la solución se hizo corresponder con áreas de picos específicos para cada átomo. En este trabajo se utilizó un método estadístico introducido por Jijón *et al.* [1] para el tratamiento de los datos. Este método de selección de espectros produce una mejor linealidad en las curvas de calibración y errores más pequeños lo que a su vez permite tener coeficientes de correlación más cercanos a uno, en este estudio estos coeficientes mejoraron sustancialmente hasta 0.98. Se introdujo un arreglo experimental hecho a base de espejos para estudiar el fenómeno de la auto-absorción, demostrando así, que este fenómeno modifica la linealidad de la intensidad y el área de los picos correspondientes cuando se tienen concentraciones elevadas de un catión dado. Esto pudo ser observado en los espectros de los picos de Cs y K saturados, comparados con y sin espejos del arreglo, donde la intensidad de los mismos disminuía al estar presente los espejos. Por último, la metodología propuesta en este trabajo se aplicó como un caso de la vida real, a arsénico disuelto en agua con concentraciones de hasta 1000 ppm. La curva correspondiente pudo ser ajustada a una función exponencial con un coeficiente de correlación de 0.993. El límite de detección calculado para el arsénico disuelto en agua fue de 3.2 ppm que es muy satisfactorio comparado con valores reportados en la literatura para LIBS.

Palabras Clave. LIBS, análisis cuantitativos, cuantificación en LIBS, análisis de líquidos.



Introducción

La técnica LIBS (Laser-induced Breakdown Spectroscopy, es decir, espectroscopía de ruptura o chispa producida por láser) se establecido en los últimos años como una herramienta muy útil para el análisis cualitativo y, en algunos casos, cuantitativo, de la composición química elemental de sustancias sólidas, líquidas y gaseosas. El análisis con LIBS provee información sobre la identidad y concentración de los átomos presentes en un compuesto [2, 3, 4, 5]. La técnica se basa en el uso de un pulso láser de alta intensidad enfocado para producir una chispa o plasma caliente en el punto de prueba. En este plasma las especies atómicas presentes emiten luz con características espectrales únicas. La intensidad de las líneas espectrales producidas permite en principio, determinar la concentración de las especies químicas correspondientes.

En LIBS el perfil espectral de la luz emitida por el plasma cambia desde su creación con el tiempo. Inicialmente, durante los primeros nanosegundos, el espectro corresponde básicamente a un fondo continuo de radiación incoherente de los electrones que librasen el plasma. En la medida en la que el plasma se enfría y los electrones e iones se recombinan formando especies atómicas neutras, el espectro empieza a mostrar las líneas espectrales correspondientes a estas especies atómicas. Por esta razón, para el análisis práctico, se requiere hacer una detección retardada y durante un intervalo de tiempo limitado (Time-gated detection, en inglés) de la luz emitida por el plasma para recoger la información espectral que interesa [4, 5]. Bajo estas condiciones, LIBS permite hacer mediciones en tiempo real de especies químicas múltiples, por ejemplo, de metales, en diferentes campos de aplicación [6, 7, 8, 9].

Algunas aplicaciones importantes de LIBS se han hecho para mediciones de elementos presentes en muestras líquidas [10, 11, 12, 13, 14, 15]. La identificación y cuantificación de elementos en muestras líquidas se complica principalmente debido a la reducción del umbral de ruptura (generación de la chispa), y por la alta densidad relativa existente dentro del seno del líquido que produce el ensanchamiento de las líneas espectrales. Esta alta densidad provoca así mismo, que los estados atómicos excitados de emisión se apaguen sin emitir luz, restringiendo al mismo tiempo, la emisión de luz a duraciones de en algunas decenas de nanosegundos solamente. La ablación generada por el láser en líquidos produce así mismo, salpicaduras, lo que hace muy difícil hacer mediciones a tiempo real de un líquido en un medio ambiente [16, 2, 17, 18, 19]. En algunos casos, las partículas eyectadas a una distancia suficiente de la superficie bajo irradiación puede causar la formación de varios plasmas independientes sobre la superficie, lo que obstruye parcial o totalmente la radiación del haz del láser incidente. Un fenómeno similar es la formación de un plasma en la atmósfera inmediatamente sobre la superficie, cuando se trabaja con intensidades

muy altas (laser beam Blooming, en inglés). Este fenómeno que puede llevar al desenfoque y dispersión de energía en la atmósfera [20].

Para evitar estos problemas se han introducido algunos métodos novedosos de análisis para líquidos. Una opción es el análisis de líquidos congelados usando técnicas de ablaciones láser a bajas temperaturas [21]. Otra aproximación exitosa ha sido el uso de superficies sobre las que el líquido bajo análisis se deposita y deja secar antes de proceder al análisis con LIBS. *Vander Wal et al.*, por ejemplo, han demostrado la posibilidad de analizar sales de nitratos o cloruros de metales disueltos en agua, usando un sustrato de grafito amorfo (discos de carbono) [22]. Este trabajo ha servido de motivación para la investigación que reportamos.

Una consideración importante con respecto a este método de análisis es si el depósito sólido que queda sobre la superficie que se analiza responde a la estequiometría inicial en la solución y a las tasas de concentraciones iniciales en mezclas. Al respecto, *Vander Wal et al.*, han demostrado que los sustratos de grafito al dejar secar sustancias líquidas sobre estos permiten una gran mejora de análisis en líquidos mediante LIBS. Una condición importante en estos casos es que la solución se deposite y seque formando una capa homogénea sobre la superficie y que la evaporación del solvente proceda de tal forma que no se segreguen los componentes iniciales de la mezcla. Un problema importante al momento de construir una curva de calibración en LIBS con el método de secado indicado es el efecto de auto-absorción que se da en el plasma cuando este se ha enfriado suficientemente y un gran número de átomos neutros desexcitados de las sustancias emisoras están presentes en la periferia y reabsorben la radiación emitida en el centro. Este efecto es especialmente notorio al analizar concentraciones cercanas a la saturación en la solución original [23, 24]. La auto-absorción provoca una pérdida no lineal de sensibilidad a altas concentraciones debido a la pérdida de fotones de la señal final. Evidencia de este fenómeno se ve en forma de una indentación en el centroide del pico de un elemento analizado en casos extremos [23, 24, 25].

Para extender la idea de *Vander Wal et al.*, en este trabajo se hace una comparación de varios sustratos potencialmente útiles como superficies analíticas. En particular se han probado policarbonato (de un disco compacto, o CD), una oblea de silicio, pastillas de carbono activado compactadas, grafito, y una superficie de acero rayada hasta su recubrimiento con un lápiz HB. La superficie de acero rayada con lápiz es opción analítica interesante, de bajo costo, fácil implementación y con buenas características analíticas como se demuestra luego. Así mismo, para la construcción de las curvas de calibración se ha utilizado un método estadístico que hace un tratamiento especial de los outliers para disminuir el error, que se ha reportado anteriormente por *Jijón D. et al* [1].

El estudio ha incluido el análisis por deposición de soluciones acuosas de 10 sales diferentes (NaCl , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, BaCl , CaCl_2 , InCl_3 , KCl , LiSO_4 , RbCl , CsCl). Aquí se presentan ejemplos de curvas de calibración para diferentes concentraciones analizadas con el tratamiento de outliers mencionado [1]. La excelente sensibilidad de la superficie rayada con lápiz se discute en cierto detalle. La mínima concentración detectada para todas las sales fue de 1 ppm, lo que establece una cota superior del límite de detección con este método para los cationes de las sales probadas. Todas las superficies comparadas mostraron una buena relación señal ruido hasta este valor de concentración.

Todas las mediciones de cuantificación se realizaron con un instrumento comercial y las curvas de calibración se construyeron en base a los espectros obtenidos.

Con el fin de investigar el fenómeno de auto-absorción y su efecto sobre la pérdida de sensibilidad indicada arriba, se construyó, adicionalmente, un setup experimental *ad hoc* en base de espejos y se estudiaron soluciones saturadas y no saturadas de CsCl y KCl . Los resultados permiten demostrar que el efecto de este fenómeno sobre la sensibilidad del método son en verdad no lineales.

Por último, aplicamos el método desarrollado en este trabajo para la construcción de una curva de calibración para una solución de la "vida real" de arsénico disuelto en agua.

Experimental

Instrumento para cuantificación

El equipo comercial usado en este trabajo fue un espectrómetro LIBS 2000+ de Ocean Optics Inc. (Dunedin, FL, USA), con un rango espectral de análisis que va de 200 nm a 1100 nm y una resolución que va de 0.1 nm en el ultravioleta hasta 0.3 nm en el infrarrojo. El sistema utiliza un láser Nd:YAG que emite hasta 250 mJ en cada pulso de 10 ns de duración, con una longitud de onda de 1064 nm. Los espectros se recogen con ayuda de un haz de siete fibras ópticas la luz de la chispa y la transportan hasta un arreglo de siete espectrómetros Czerny-Turner con detector CCD (de 4096 pixeles cada uno) que muestrean sucesivos intervalos espectrales sobre el rango espectral total.

Una cámara de video permite monitorizar la muestra y definir manualmente el lugar de incidencia del láser a voluntad. Una lente de 50 mm de distancia focal se usa tanto para el sistema de imagen, como para enfocar el láser sobre la muestra. Esta lente puede desplazarse verticalmente para enfocar.

La muestra se coloca sobre una plataforma deslizable mediante tornillos horizontalmente sobre el plano XY de la muestra.

El software utilizado para la colección y el análisis de datos es OOLIBS, y es provisto por el fabricante del instrumento. Un esquema del sistema LIBS utilizado se muestra en la Figura 1.

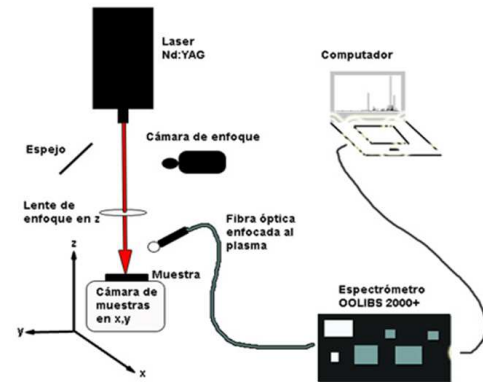


Figura 1: Esquema del instrumento usado donde se muestran las partes básicas.

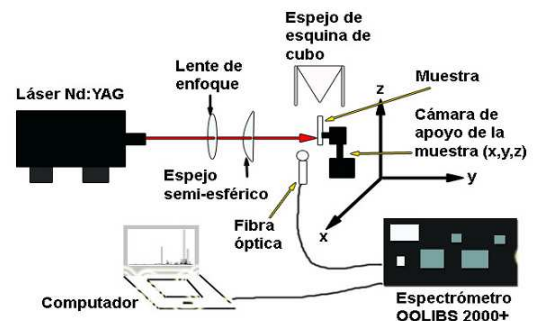


Figura 2: Esquema experimental para el experimento de auto-absorción

Instrumento para el estudio de la auto-absorción

Para estudiar la auto-absorción se construyó un arreglo experimental utilizando un espejo semiesférico y otro en forma de esquina de un cubo (conocido como retroreflector) para reflejar la luz de la chispa de vuelta al plasma. El sistema contó con un arreglo de desplazamiento micrométrico en las direcciones X-Y, y uno de menor precisión en la dirección z. Este esquema experimental se muestra en la Figura 2.

Sustratos y reactivos

Los sustratos que se compararon en este trabajo son: 1) policarbonato (en disco compacto, CD), 2) una oblea de silicio, 3) pastillas de carbono activado compactadas, 4) grafito, y 5) superficies de acero rayadas con lápiz HB. Para el análisis, sobre cada uno de los sustratos estudiados se depositó 1 μL de una solución acuosa de sales a concentraciones dadas, usando pipetas calibradas. Las superficies se limpiaron previamente con agua des-ionizada. Debido a los pobres resultados obtenidos inicialmente con la superficie de la oblea de silicio esta se lavó de forma especial en un segundo intento antes de depositar los líquidos. Para el lavado a profundidad se usó una solución 'piraña' (una mezcla equimolar de

agua oxigenada y ácido sulfúrico) y luego se culminó con un lavado con agua desionizada.

La superficie de acero se lavó con agua y luego se cubrió completamente con el rayado del lápiz, evitando dejar espacios sin cubrir. La limpieza de estos sustratos para subsecuentes mediciones se hizo puliendo con lija fina 1200 antes del lavado correspondiente.

Las sales incluidas en este estudio fueron provistas por Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) y fueron: Cloruro de Sodio, NaCl, Cloruro de Bario, BaCl, Cloruro de Calcio, CaCl₂, Nitrato de Cobre, Cu(NO₃)₂, Nitrato de Estroncio, Sr(NO₃)₂, Cloruro de Indio, InCl₃, Cloruro de Potasio, KCl, Sulfuro de Litio, LiSO₄, Cloruro de Rubidio, RbCl, y Cloruro de Cesio, CsCl. Las sales se disolvieron en agua des-ionizada en un rango de concentraciones de 1 a 100 ppm. En la Figura 3 se muestra un espectro típico LIBS obtenido para el cloruro de Bario (Ba). Los cationes se asociaron fácilmente con los picos espectrales correspondientes sugeridos por la librería presente en OOILIBS.

Para los experimentos el auto absorción, se trabajó con soluciones de KCl y CsCl, a dos concentraciones, una prácticamente saturada letra con un valor menor. En este caso su trabajo con energías por pulso entre 75 y 200 mJ. En cada caso, se adquirieron espectros sin espejos y espectros con los dos espejos, para su respectiva comparación.

Una solución base de arsénico disuelto en agua fue provista por el laboratorio de Aguas de la Escuela Politécnica Nacional en una concentraciones de 1000 ppm. Una curva de calibración para esta sustancia se construyó preparando soluciones diluidas en diferentes concentraciones. Para el análisis del arsénico solamente se detectó un pico asociado en 228.812 nm.

En primera instancia se compararon los sustratos en términos de sensibilidad y linealidad para cada uno, para lo cual se tomaron las áreas de los picos a analizar con sus respectivas concentraciones de cada uno. La Figura 4 muestra la variación observada para un pico de estroncio a 707.032 nm para la misma concentración en solución pero para diferentes sustratos. Se puede colegir que existe una mejor sensibilidad para sustratos como la superficie rayada con lápiz y el grafito, y una peor para pastillas compactadas.

Debido a que la superficie de acero rayada con lápiz mostró un desempeño excepcional en términos generales, se hicieron mediciones incluyendo más puntos analíticos y se extendió el rango de concentraciones hasta 1000 ppm para este sustrato con cuatro de las sales. En este caso se tomaron 5 espectros por punto para las sales LiSO₄, RbCl y BaCl₂, y solo 3 espectros para Sr(NO₃)₂. Los elementos de interés correspondientes fueron Li, Rb, Sr y Ba. Los picos espectrales correspondientes se reportan en la Tabla 1. Tanto los disparos únicos como los promedios de todos los disparos fueron registrados.

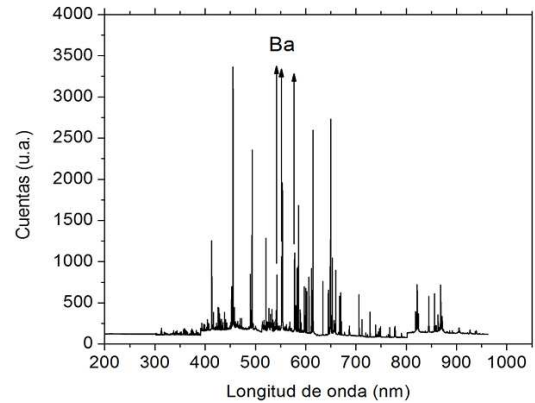


Figura 3: Espectro promediado de 4 disparos del láser de BaCl₂, con 62.5 mJ de intensidad del láser. Se resaltan tres picos espectrales de Bario

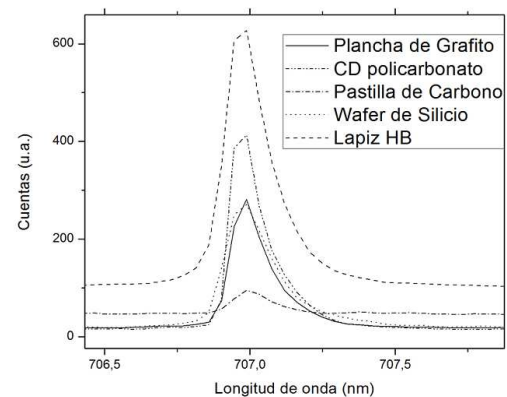


Figura 4: Intensidad del pico de estroncio (Sr) en 707.032 nm para los 5 diferentes sustratos analizados.

Las mediciones se repitieron tres veces para verificar la reproductibilidad y mejorar la estadísticas. El análisis final de los datos fue el promedio de todas las áreas correspondientes a los picos analizados.

La energía estimada por pulso dependiendo de la sal analizada estuvo en el rango de 62.5 a 87.5 mJ, según la escala del fabricante del láser. El láser no se enfocó exactamente en la superficie sino a aproximadamente 2 milímetros por debajo de la misma para evitar una penetración muy profunda del láser sobre la muestra.

Análisis de Datos

Las áreas de los picos fueron calculados con las herramientas disponibles en OOILIBS. De acuerdo con el fabricante, un pico es definido por un centroide y dos valores de longitud de onda (las alas) definidos a los lados de éste, que marcan los extremos del pico. Se traza una línea entre los puntos que definen las alas (longitud de onda e intensidad). La línea así trazada define el background local para el espectro, que sustraído del área total debajo del pico da el área efectiva correspondiente que se asigna al pico. Subsecuentemente se asocia esta área con la concentración de la especie química nominal.

La comparación de los valores de área asociadas con concentraciones diferentes permite construir una curva

Elementos	λ (nm)
Estroncio	460.73
	640.85
	650.40
	707.01
Litio	610.37
	670.79
	812.78
Bario	553.55
	652.73
	659.53
	705.99
Rubidio	728.03
	420.19
	780.03
	794.76

Tabla 1: Picos característicos de Li, Rb, Sr y Ba para el sustrato de acero rayado con lápiz HB

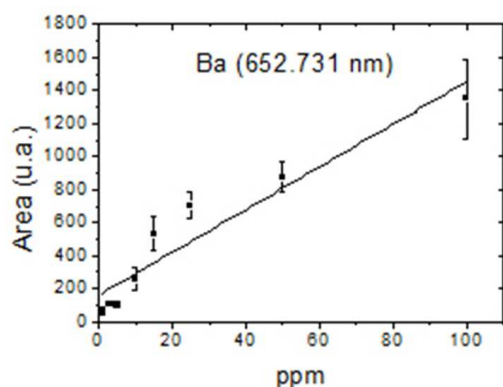


Figura 5: Curva de calibración obtenida utilizando el método de remoción de outliers para el Bario ($R=0.90$, $P=12.935$).

de calibración. Estas curvas son típicamente lineales para rangos restringidos de la concentración del analito. Para definir la expresión matemática de estas curvas se recurre a una regresión lineal, o no lineal, dependiendo del rango de concentraciones considerado.

Para el estudio de la auto absorción, no se pudieron realizar mediciones cuantitativas. Sin embargo, el efecto de la concentración del catión que el agua sobre la forma diaria del pico correspondiente, se estudió cualitativamente.

Resultados

Comparación de sustratos

La comparación de sustratos analíticos se hizo en base a los parámetros de sensibilidad, linealidad (para el relativamente reducido rango de concentraciones considerado), límite de detección, reproducibilidad, y facilidad de preparación de la muestra.

Los sustratos de carbón activado compactado mostraron deficiencias analíticas muy importantes en todos los parámetros. Una razón para esto es la alta porosidad de este tipo de sustrato, lo que provoca la absorción de la solución en el interior de la pastilla con la consecuente la pobre respuesta superficial.

Así mismo, la oblea de silicio presentó problemas importantes debido a su alta hidrofobicidad inicial. Esta condición provocó que la solución de analito se esparza sobre un área muy grande, y consecuentemente que los depósitos cristalinos sean demasiado heterogéneos y difíciles de analizar. Esto afectó significativamente el desempeño analítico del sustrato para los parámetros indicados, especialmente la reproducibilidad. Se ha planteado la posibilidad de hacer la superficie de la oblea completamente hidrofóbica para garantizar la formación de spots homogéneos. Estos estudios están en progreso en nuestro laboratorio.

Los detalles de la comparación de los sustratos se presentan en el Anexo 1

Los resultados indicados muestran la gran ventaja analítica de dos sustratos: 1) la superficie de acero rayado con lápiz HB y, 2) la superficie de grafito, frente a los demás, particularmente en lo que se refiere a la linealidad y la sensibilidad. El segundo sustrato fue reportado por *Vander Wal et al.*, y fue la motivación para este trabajo. El primero se introduce por primera vez para LIBS aquí. Debe mencionarse, que el mismo sistema de acero rayado con lápiz HB ha sido también como un buen sistema para la preparación de muestras en la técnica de ionización llamada Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI), muy utilizada en espectrometría de masas [26, 27, 22].

El sustrato de policarbonato (superficie de un CD) mostró un rendimiento aceptable, pero debajo del grafito y de la superficie rayada con lápiz HB.

La repetibilidad, sensibilidad y linealidad de este sustrato fueron cercanas en los tres mejores casos: grafito, policarbonato y superficie rayada con lápiz, pero la sensibilidad es el último caso fue algo mejor que las demás.

El método propuesto por *Jijón et al.* [1] se utilizó para construir las curvas de calibración finales para los elementos Li, Rb, Sr y Ba para el sustrato de acero rayado con lápiz HB. Un ejemplo de una curva de calibración típica construida con la aplicación de este método se muestra en la Figura 5. Esta corresponde al BaCl. La curva indicada muestra un comportamiento lineal aceptable, buena sensibilidad y bajo error relativo por punto. Un resumen de los resultados obtenidos para las cuatro sales antes indicadas sobre la superficie rayada con lápiz se aprecia en el Anexo 2.

Auto-absorción y su efecto en la cuantificación

El efecto no-lineal en la cuantificación debido al fenómeno de la auto-absorción puede ser demostrado con el setup mostrado la sección de la parte experimental de

este trabajo. Un ejemplo de un pico de cesio que muestra la característica típica del auto absorción se muestra en la Figura 6. Este espectro fue obtenido usando una energía por pulso de 200 mJ. La característica saliente del auto absorción es la indentación en la parte superior del pico. En general, en los experimentos realizados se pudo observar tanto la altura de los picos como su ancho y perfil, se modifican bajo condiciones de auto absorción. Se observó además que para valores de concentración del analito progresivamente más grandes, el efecto se incrementa correspondientemente, pero no de forma lineal. Esta situación afecta directamente a la cuantificación, ya que las áreas medidas para los picos obtenidos se afectan también no linealmente.

Aplicación del método para el arsénico disuelto en agua

El arsénico disuelto en agua tiene mucha relevancia en el tema de medio ambiente y salud pública. Existen algunas técnicas establecidas para cuantificar la concentración de este elemento en aguas de diferentes procedencias. Aun así, siempre es necesario explorar nuevas opciones y alternativas. En nuestro caso, LIBS es una elección atractiva debido a las ventajas propias de la técnica, especialmente a su rapidez de análisis. Gracias a que los resultados presentados en este artículo son un buen antecedente, se intentó usar la metodología para una muestra real de arsénico (valencia +3) en agua. El rango de concentraciones se extiende hasta 1000 ppm, lo cual mucho más allá del rango inicialmente probado con ayuda de este método. Por esta razón, se podría prever, te pido al efecto del auto absorción antes indicado, que la curva de calibración adquiriera características no lineales.

La curva de calibración obtenida para el arsénico se puede observar en la Figura 7. Para esta curva se logró un muy buen ajuste para una función de crecimiento exponencial concentración. A partir de estos resultados, es posible determinar formalmente el límite de detección de este elemento con esta técnica (ver referencias [3] y [28] para una explicación de cómo se realiza esto). El límite de detección calculado fue de 3.2 ppm, el cual se compara muy favorablemente frente a trabajos anteriores con LIBS (400 ppm) [29].

Conclusiones

En este trabajo se introduce una metodología robusta para cuantificar mediante LIBS la concentración de cationes metálicos disueltos en agua. Para el establecimiento de este método se ha estudiado los procesos físicos subyacentes a la técnica LIBS, se ha introducido un novedoso sustrato analítico, y se ha definido un procedimiento estadístico de análisis adecuado.

Se compararon cinco sustratos con posible valor analítico: policarbonato, grafito, carbón activado compactado, oblea de silicio, y la superficie de acero rayada con lápiz HB, para varios factores de rendimiento analítico.

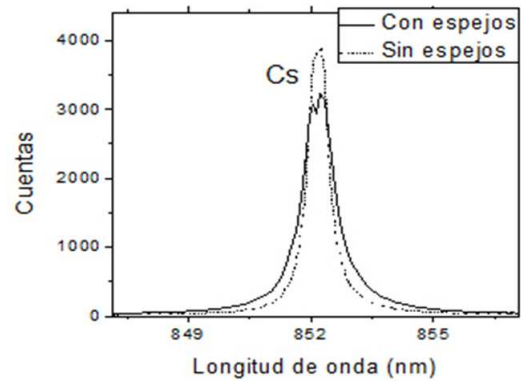


Figura 6: Auto-absorción en el pico de 850.11 nm para el Cs.

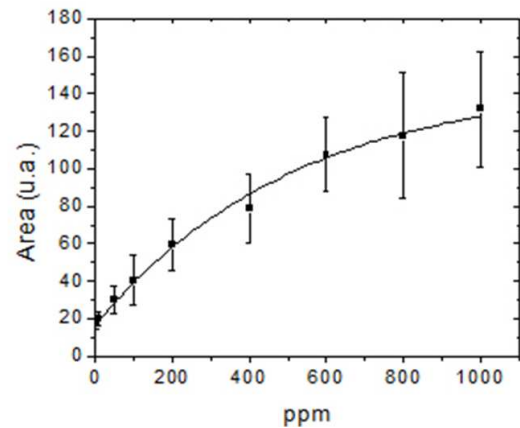


Figura 7: Curva de calibración para el As en el rango de concentraciones de 6 a 1000 ppm, donde se puede ver los efectos de la auto-absorción (R=0,993).

Estos factores incluyeron la linealidad, la sensibilidad, una cuota superior del límite de detección, la reproducción y ciudad, y la facilidad de preparación del sustrato. En términos generales los mejores sistemas resultaron ser el grafito, ya anteriormente reportado, y el nuevo sistema de acero rayado con lápiz HB.

La medición de las concentraciones para la construcción de las curvas de calibración requiere que se deposite una alícuota de la solución de detección sobre sustrato analítico y se deje secar. Los disparos de láser se tienen que hacer sobre los depósitos cristalinos resultantes. Los espectros deben ser adecuadamente promediados y procesados estadísticamente. Con esto se logran curvas de calibración satisfactoriamente lineales, con buena sensibilidad y relativo bajo límite de detección, para concentraciones de hasta 100 ppm.

Se determinó como el fenómeno de auto-absorción de la señal LIBS por el mismo plasma puede afectar el comportamiento matemático de las curvas de calibración que se pueden construir con LIBS para las concentraciones de los cationes analizados. Se concluye, que en general, para rangos de concentración relativamente grandes, este efecto hace que las curvas de calibración muestren características no-lineales.

Referencias

- [1] Jijón, D., and Costa, C. 2011. "Pencil Lead Scratches on Steel Surfaces as a Substrate for LIBS Analysis of Dissolved Salts in Liquids". *Journal of Physics: Conference Series*. 274(1), 1–9.
- [2] Cremers, D., and Radziemski, L. 1987. "Laser Plasmas for Chemical Analysis". *Industrial Applications of Lasers*. (5) 352–415.
- [3] Radziemski, L., and Cremers, D. 1989. "Spectrochemical Analysis Using Plasma Excitation". *Laser-induced Plasmas and Applications*. (Chap. 7), 295–326.
- [4] Yueh, F., Singh, J., and Zhang, H. 2000. "Elemental Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2066–2287.
- [5] Rusak, D., Castle, B., Smith, B., and Winefordner, J. 1997. "Fundamentals and Applications of Laser-induced Breakdown Spectroscopy". *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 27, 257–290.
- [6] Singh, J., Yueh, F., Zhang, H., and Cook, R. 1997. "Study of Laser induced Breakdown Spectroscopy as a Process Monitor and Control Tool for Hazardous Waste Remediation". *Process control and quality*. 10, 247–258.
- [7] Zhang, H., Yueh, F., and Singh, J. 1997. "Laser-Induced Breakdown Spectrometry as a Multimetal Continuous-Emission Monitor". *Appl. Opt.*. 38, 1459–1466.
- [8] Zhang, H., Yueh, F., and Singh, J. 2001. "Performance Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy as a Multi-Metal Continuous Emission Monitor". *J. Air and Waste Management Assoc.* 51, 681.
- [9] Singh, J., Zhang, H., and Yueh, F. 1996. "Plasma Arc Centrifugal Treatment Pact-6 Slip Stream Test Bed (SSTB) 100-Hour Duration Controlled Emission Demonstration (CED) Test". *DIAL Trip Report*. 96.
- [10] Wachter, J., and Cremers, D. 1987. "Determination of Uranium in Solution Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry". *Appl. Spectrosc.* 41, 1042.
- [11] Ng, C., Ho, W., and Cheung, N. 1997. "Spectrochemical Analysis of Liquid Using Laser-Induced Plasma Emissions: Effect of Laser Wavelength on Plume Properties". *Appl. Spectrosc.* 51(7), 976–983.
- [12] Arca, G., Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S., and Tognoni, E. 1997. "Trace Element Analysis in Water by the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique". *Appl. Spectrosc.* 51, 1102–1105.
- [13] Nakamura, S., Ito, Y., Sone, K., Hiraga, H., and Kaneko, K. 1996. "Determination of an Iron Suspension in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Two Sequential Laser Pulses". *Anal. Chem.* 68, 2981–2986.
- [14] Ito, Y., Ueki, O., and Nakamura, S. 1995. "Determination of Colloidal Iron in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". *Anal. Chimica Acta.* 299, 401–405.
- [15] Meggers, W. 1951. "The Spectroscopy of Technetium and Promethium". *Spectrochimica Acta.* 4, 317–326.
- [16] Cremers, D., Radziemski, L., and Loree, T. 1984. "Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark". *Appl. Spectrosc.* 38, 721.
- [17] Knopp, R., Scherbaum, F., and Kim, J. 1996. "Laser Induced Breakdown Spectrometry (LIBS) as an Analytical Tool for the Detection of Metal Ions in Aqueous Solution". *Fresenius' J. Anal. Chem.*. 355(1), 16–20.
- [18] Arca, G., Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S., and Tognoni, E. 1997. "Diagnostics of Trace Pollutants in Water by Laser Induced Breakdown Spectroscopy Technique". *Appl. Spectrosc.* 51, 1102–1105.
- [19] Berman, L. and Wolf, P. 1998. "Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Liquids: Aqueous Solutions of Nickel and Chlorinated Hydrocarbons". *Appl. Spectrosc.* 52, 438.
- [20] Cremers, D. and Radziemski, L. 2006. "Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". *John Wiley & Sons Ltd. The Atrium*. 53–115.
- [21] Infracawan, M., Ichwan, Y., Suyanto, H., Suliyanti, M. M., Hedwig, R., Pardede, M., Kagawa, K., Lie, T. J., and Kurniawan, K. H. 2005. "Quantitative Analysis of Liquid by Quick Freezing into Ice Using Nd-YAG Laser-Induced Atmospheric Plasma". *PROC. ITB Eng. Science*. 37 B, No. 1, 49–65.
- [22] Wal., R. L. V., Ticich, T. M., West, J. R., and Household, P. A. 1999. "Trace Metal Detection by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". *Society for Applied Spectroscopy*. 53(10), 1226–1236.
- [23] Ctvrtnícková, T. 2008. "Analysis of Solid Materials by Means of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". *Masaryk University: Faculty of Science*. Doctoral Thesis, 38–39.
- [24] Lazic, V., Barbini, R., Colao, F., Fantoni, R., and Palucci, A. 2001. "Self-Absorption Model in Quantitative Laser Induced Breakdown Spectroscopy Measurements on Soils and Sediments". *Spectrochimica Acta Part B*. 56, 807–820.
- [25] Bekefi, G. 1976. "Principles of Laser Plasmas". *John Wiley & Sons Ltd*.
- [26] Black, C., Poile, C., Langley, J., and Herniman, J. 2006. "The Use of Pencil Lead as a Matrix and Calibrant for Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization". *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20, 1053–1060.
- [27] Langley, J., Herniman, J., and Townell, M. 2007. "2B or not 2B, that is the Question: Further Investigations into the Use of Pencil as a Matrix for Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization". *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21, 180–190.
- [28] Jijón, D. and Costa, C. 2011. "Estudio de los fenómenos físicos en LIBS y su Efecto en la Cuantificación de la Concentración de Cationes Metálicos Disueltos en Agua". *Diploma thesis, Fac. Ciencias, Escuela Politécnica Nacional*.
- [29] IARC. 2004. "Arsenic in Drinking-Water". *IARC Monographs Volume 84*, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol84/mono84-6A.pdf>.

Anexo 1: Resultados obtenidos al analizar los diferentes sustratos con los diferentes criterios de selección de sensibilidad y linealidad (R: coeficiente de correlación, A: Intensidad de la señal LIBS dividido para el background definido para la menor concentración (sensibilidad a bajas concentraciones), λ : longitud de onda). NO significa un pobre comportamiento lineal, y si el coeficiente de correlación es menor a 0.6 no se lo consideró lineal en este estudio.

Substrato	Sal	λ (nm)	Elemento	Linealidad	Sensibilidad	
				R	Pendiente	A en (3ppm)
Oblea de silicio	LiSO ₄	670.78	Li	0.527	NO	26.210
	Sr(NO ₃) ₂	640.85	Sr	0.512	NO	1.689
	CaCl ₂	643.91	Ca	0.985	4.483	1.225
	RbCl	780.027	Rb	-0.113	NO	12.197
Plancha de Grafito	LiSO ₄	670.78	Li	0.303	NO	19.724
	Sr(NO ₃) ₂	707.08	Sr	0.957	0.804	13.892
	CaCl ₂	643.91	Ca	0.934	0.975	1.449
	RbCl	780.027	Rb	NO	NO	NO
Policarbonato	LiSO ₄	670.78	Li	0.435	NO	60.667
	Sr(NO ₃) ₂	640.85	Sr	0.906	1.942	5.280
	CaCl ₂	643.91	Ca	0.829	1.742	2.552
	RbCl	780.027	Rb	0.753	5.994	12.735
Pastillas de carbón compactado	LiSO ₄	670.78	Li	NO	NO	NO
	Sr(NO ₃) ₂	640.85	Sr	0.656	0.749	1.435
	CaCl ₂	643.91	Ca	NO	NO	NO
	RbCl	780.027	Rb	NO	NO	NO
Lápiz HB	LiSO ₄	670.78	Li	0.768	17.532	5.667
	Sr(NO ₃) ₂	640.85	Sr	0.949	13.555	1.738
	BaCl ₂	552.88	Ca	0.515	NO	5.036
	RbCl	780.027	Rb	0.781	8.631	1.978

Anexo 2: Resultados de los ajustes correspondientes a las curvas de calibración para las sales indicadas, usando el esquema estadístico introducido.

	LiSO ₄ Li	Error	Sr(NO ₃) ₂ Sr	Error	BaCl ₂ Ba	Error	RbCl Rb	Error
Pico 1	610.365		460.733		553.548		420.883	
Corte	193.564	23.037	43.036	12.829	630.984	90.941	43.036	12.829
Pendiente	9.574	0.500	3.924	0.278	29.206	2.215	3.924	0.278
R	0.979		0.961		0.961		0.961	
Pico 2	670.790		640.847		652.731		780.027	
Corte	750.050	55.734	45.421	51.996	159.610	68.215	157.263	33.067
Pendiente	13.359	1.210	12.168	1.001	12.935	1.661	7.974	0.718
R	0.938		0.961		0.895		0.939	
Pico 3	812.780		650.4		659.533		794.76	
Corte	20.752	11.073	36.290	42.207	134.327	58.177	94.669	18.353
Pendiente	3.998	0.240	9.325	0.813	10.922	1.417	4.643	0.398
R	0.972		0.956		0.893		0.944	
Pico 4			707.01		705.994			
Corte			23.920	29.538	99.658	36.427		
Pendiente			6.084	0.569	7.896	0.887		
R			0.950		0.918			
Pico 5					728.030			
Corte					71.580	22.106		
Pendiente					4.460	0.538		
R					0.906			