

Análisis cuantitativo de Mg en agua natural mediante la técnica LIBS

Quantitative analysis of Mg in natural water using LIBS technique

D. M. Díaz Pace(*), C. A. D'Angelo, M. Garcimuño, G. Bertucelli

Instituto de Física 'Arroyo Seco', Campus Universitario, Facultad de Ciencias Exactas, UNICEN, (B7000GHG) Tandil, Buenos Aires, Argentina.

(*) Email: ddiaz@exa.unicen.edu.ar

Recibido / Received: 30/10/2011. Revisado / Revised: 06/12/2011. Aceptado / Accepted: 07/12/2011.

RESUMEN:

En el presente trabajo la técnica LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) es evaluada para su aplicación al análisis de Mg en muestras de agua natural, el cual resulta de interés en temáticas relacionadas con la salud, el medio ambiente y la agricultura. Para efectuar el análisis, se prepararon soluciones con concentraciones conocidas del analito que fueron mezcladas con óxido de calcio y compactadas en pastillas sólidas. Luego, los plasmas fueron producidos en aire a presión atmosférica enfocando un láser pulsado Nd:YAG en la superficie de las muestras. Se estudió la emisión espectral de átomos e iones de Mg a fin de encontrar las mejores condiciones experimentales de medición. En dichas condiciones óptimas, se caracterizó el plasma generado y se utilizaron las intensidades sumadas de las líneas resonantes 2852.1 Å de Mg I y 2795.5 Å de Mg II para evaluar la capacidad analítica mediante una curva de calibración construida en un rango adecuado de concentraciones. Los resultados obtenidos demuestran la factibilidad del procedimiento investigado para la determinación cuantitativa de Mg en aguas naturales.

Palabras clave: LIBS, Espectroscopia de Plasmas producidos por Láser, Agua, Análisis de Mg.

ABSTRACT:

In the present work, the LIBS technique (Laser-Induced breakdown Spectroscopy) is addressed for its application in Mg analysis in natural water samples, an issue of interest in topics related to health, environment and agriculture. To carry out the analysis, solutions with known concentrations of the analyte were prepared, mixed with calcium oxide and compacted into solid pellets. Then, the plasmas were produced in air at atmospheric pressure by focusing a pulsed Nd:YAG laser on the surface of the samples. The spectral emission of Mg atoms and ions was studied aimed at finding the best experimental conditions for the measurements. In such optimal conditions, the plasma generated was characterized and the summed intensities of the resonance lines of Mg I at 2852.1 Å and of Mg II at 2795.5 Å were used to evaluate the analytical capabilities through a calibration curve constructed in a suitable range of concentrations. The results obtained demonstrated the feasibility of the investigated approach for quantitative determination of Mg in natural water.

Keywords: LIBS, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Water, Mg Analysis.

REFERENCIAS Y ENLACES / REFERENCES AND LINKS

- [1]. A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, New York (2006).
- [2]. J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B. W. Smith, N. Omenetto, "Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star", *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 1061-1083 (2004).
- [3]. E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, N. Omenetto, I. Gornushkin, B. W. Smith, J. D. Winefordner, "From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to

- quantitative analysis”, Chap. 3 in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, New York (2006).
- [4]. D. A. Cremers, L. J. Radziemski, T. T. Loree, “Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark”, *Appl. Spectrosc.* **38**, 721–729 (1984).
- [5]. G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, E. Tognoni, “Trace element analysis in water by laser-induced breakdown spectroscopy technique”, *Appl. Spectrosc.* **51**, 1102–1112 (1997).
- [6]. L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E. B. Vadas, “Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy”, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **36**, 277–284 (2004).
- [7]. C. W. Ng, W. F. Ho y N. H. Cheung, “Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: effect of laser wavelength on plasma properties”, *Appl. Spectrosc.* **51**, 976–986 (1997).
- [8]. B. T. Fisher, H. A. Johnsen, S. G. Buckley, D. W. Hann, “Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals”, *Appl. Spectrosc.* **55**, 1312–1319 (2001).
- [9]. M. S. Cheri, S. H. Tavassoli, “Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy”, *Appl. Opt.* **50**, 1227–1233 (2011).
- [10]. J. O. Cáceres, J. Tornero López, H. H. Telle, A. González Ureña, “Quantitative analysis of trace metals ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy”, *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 831–838 (2001).
- [11]. R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, H. R. West Jr., P. A. Householder, “Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy”, *Appl. Spectrosc.* **53**, 1226–1235 (1999).
- [12]. Z. Chen, Y. Godwal, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, “Sensitive detection of metals in water using laser-induced breakdown spectroscopy on wood sample substrates”, *Appl. Opt.* **49**, C87–C94 (2010).
- [13]. D. M. Díaz Pace, C. A. D’Angelo, D. Bertuccelli, G. Bertuccelli, “Analysis of heavy metals in liquids using Laser Induced Breakdown Spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion”, *Spectrochim. Acta Part B* **61**, 929–933 (2006).
- [14]. J. G. Catalán Lafuente, *Química del Agua*, Blume, Barcelona (1969).
- [15]. <http://physics.nist.gov/PhysRefData>.
- [16]. A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, R. Gaudiuso, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, E. Tognoni, “Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminum laser-induced plasma in air and consequences on spatially integrated Laser-Induced Breakdown Spectroscopy measurements”, *Spectrochim. Acta B* **63**, 980–987 (2008).
- [17]. C. Aragón, J. A. Aguilera, “Spatial and temporal scaling and common apparent excitation temperature of laser-induced plasmas generated at constant irradiance with different pulse energies”, *J. Appl. Phys.* **103**, 013310 (2008).
- [18]. J. A. Aguilera, C. Aragón, “Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part I: Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption”, *Spectrochim. Acta Part B* **63**, 784–792 (2008).
- [19]. J. A. Aguilera, C. Aragón, “Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part II: Effect of the focusing distance and the pulse energy”, *Spectrochim. Acta Part B* **63**, 793–799 (2008).
- [20]. C. Aragón, J. Bengoechea, J. A. Aguilera, “Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas”, *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 619–628 (2001).
- [21]. H. Zwicker, “Evaluation of plasma parameters” Chap. 3 in *Plasma Diagnostics*, John Wiley and Sons Inc., New York (1968).
- [22]. C. Aragón, J. A. Aguilera, “Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods”, *Spectrochim. Acta Part B* **63**, 893–916 (2008).
- [23]. H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1964).
- [24]. H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, New York (1974).

- [25]. R. W. P. Mc Whirter, "Spectral intensities", Chap. 5 in *Plasma Diagnostic Techniques*, Academic Press, New York (1965).
- [26]. M. Sabsabi, P. Cielo, "Quantitative analysis of aluminum alloys by laser induced breakdown spectroscopy and plasma characterization", *Appl. Spectrosc.* **49**, 499–507 (1995).

1. Introducción

La técnica LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) se basa en enfocar un pulso láser con la suficiente energía sobre una muestra sólida, líquida o gaseosa para producir un plasma útil para análisis espectral. La espectroscopia de plasmas producidos por láser (PPL) ha adquirido un creciente interés basado en el desarrollo tecnológico de sus componentes (láseres, espectrógrafos y detectores), dando lugar a importantes aplicaciones en distintos campos tales como monitoreo ambiental, bienes culturales, metalurgia, seguridad, ciencias forenses, biomedicina, industria farmacéutica, etc. [1]. La técnica LIBS posee ventajas únicas como la capacidad de realizar mediciones rápidas, in-situ y de varios elementos simultáneamente requiriendo muy poca o ninguna preparación previa de las muestras a analizar. Estas características posibilitan la realización de mediciones en condiciones no alcanzables mediante otras técnicas analíticas convencionales (por ejemplo: ETA-AAS, ICP-AES e ICP-MS), con lo cual resulta muy atractiva para integrarse a las mismas [2]. En cuanto a su desempeño analítico, la detección de las especies presentes en el plasma no presenta mayores inconvenientes. Sin embargo, el análisis LIBS cuantitativo no es trivial pues la emisión espectral del plasma está determinada no solo por la concentración del elemento en la muestra sino, también, por las propiedades del mismo, las cuales dependen, a su vez, de las condiciones experimentales [3]. Por lo tanto, la obtención de resultados confiables requiere un análisis detallado de los espectros medidos y el estudio de los fenómenos físicos involucrados.

La mayoría de las experiencias LIBS son realizadas utilizando muestras sólidas ya que, en general, se dispone de una superficie más uniforme y resistente a la acción del láser, una mayor sensibilidad de detección y una mejor repetitividad entre mediciones. Por otra parte, el análisis de muestras líquidas presenta ciertos inconvenientes como salpicaduras, ondas

perturbativas superficiales y una menor intensidad de emisión que afectan adversamente el desempeño de la técnica [4–6]. Para solucionar dichas dificultades se han investigado distintas configuraciones experimentales: flujos laminares [7–9], congelamiento de las muestras [10], técnica del doble pulso [5] y evaporación del líquido sobre un sustrato sólido [11,12]. En todas ellas debe considerarse una relación de compromiso entre distintos factores como el límite de detección de los elementos, el costo y la complejidad del equipamiento utilizado y la posibilidad de efectuar muchos disparos láser sin afectar las características de las muestras. En un trabajo previo de nuestro grupo se demostró la utilidad de transformar las muestras líquidas en pastillas sólidas con una matriz de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) para su análisis LIBS [13]. De esta manera, se evitan las desventajas de las muestras líquidas y se adquieren las ventajas inherentes de las muestras sólidas, junto con otros beneficios como su facilidad de manipulación comparada con las muestras líquidas, la posibilidad de su utilización en forma repetida, el almacenamiento por un tiempo prolongado y su relativo bajo costo. La factibilidad del procedimiento fue demostrada mediante el análisis de metales pesados en líquidos. Además, la rapidez y simplicidad del método posibilita la fabricación de muestras de análisis y de referencia con concentraciones determinadas de prácticamente cualquier elemento.

La determinación de Mg en agua dulce resulta de interés en temáticas relacionadas con la salud, el medio ambiente y la agricultura. Esto se debe a que es un nutriente esencial para el crecimiento los seres vivos, donde interviene en el desarrollo de ciertas enzimas y en la formación de los huesos. También es un componente fundamental de la clorofila en los vegetales. Sin embargo, concentraciones altas de Mg en agua le dan un sabor amargo y puede actuar como laxante. Además, la utilización del agua con alto contenido de Mg en la industria puede formar incrustaciones en calderas y

producir corrosión. Naturalmente, el Mg no existe libre sino que se encuentra formando carbonatos, sulfatos, cloruros o silicatos. Las sales de Mg presentes en aguas naturales contribuyen, junto con las de calcio, a caracterizar su dureza y su concentración depende casi exclusivamente de los terrenos que atraviesa, pudiendo variar desde muy pocas ppm a varios cientos de ppm en aguas continentales y hasta el orden de mil ppm en aguas salobres [14].

En el presente trabajo se investiga el análisis LIBS cuantitativo de la concentración elemental de Mg en agua dulce natural. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas sólidas con una matriz de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Las condiciones experimentales fueron optimizadas, se construyó una curva de calibración para el rango de concentraciones de interés y se calculó el límite de detección.

2. Sistema experimental

2.a. Preparación de las muestras

Para efectuar el análisis LIBS, se fabricaron 10 muestras de referencia con concentraciones agregadas de Mg en el rango 0–625 ppm. Para ello, se mezclaron 6 g de óxido de calcio (CaO , Aldrich Powder 99,9%) con soluciones con concentraciones específicas de Mg, que fueron preparadas mediante la dilución adecuada de una solución estándar con agua bidestilada. Al efectuarse la mezcla, el CaO reacciona químicamente con el agua en forma exotérmica hidratándose para formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Luego, el precipitado de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue agitado para lograr una mezcla homogénea y dejado a secar en un horno a una temperatura de aproximadamente 60°C hasta peso constante. Se puso especial cuidado durante dicho proceso para evitar cualquier posible contaminación externa de las muestras. La mezcla seca fue molida para lograr un polvo fino y depositada en un molde cilíndrico de acero inoxidable donde fue compactada a una presión de aproximadamente $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$, obteniéndose una pastilla de 3 cm de diámetro y 1 cm de espesor (Fig. 1). Este proceso fue optimizado para que el elemento a analizar resulte uniformemente distribuido en el interior de la matriz.



Fig. 1: Pastillas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fabricadas a partir de soluciones líquidas con concentraciones conocidas de Mg (Dimensiones: diámetro 3 cm \times espesor 1 cm).

Debe aclararse que las concentraciones finales de Mg de las muestras de referencia difieren de las concentraciones iniciales con las que fueron preparadas las soluciones, tal como puede deducirse mediante cálculos estequiométricos conociendo la cantidad de CaO y el volumen de solución utilizados y calculando la cantidad de agua absorbida para hidratarse y formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1,94 ml en nuestro caso). Esto fue verificado midiendo el peso final de las pastillas, cuyo valor fue de aproximadamente 8 g en todos los casos. Además, el CaO contiene una concentración preexistente de Mg que fue también tenida en cuenta en los cálculos de la concentración final de las muestras.

2.b. Arreglo experimental

En la Fig. 2 se muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado. Los plasmas fueron generados en aire a presión atmosférica enfocando un láser infrarrojo pulsado (Q-Switched Nd:YAG, $\lambda=1064 \text{ nm}$, ancho de pulso 7 ns, frecuencia de disparo 2 Hz) en la superficie de las muestras mediante una lente de cuarzo de 10 cm de distancia focal (L_1). La muestra se encuentra fija en un soporte que gira mediante la acción de un motor (con una frecuencia de 1 paso/s), rotando entre disparos láser sucesivos para evitar la formación de un cráter que apantalle la señal. La radiación emitida por el plasma fue observada perpendicularmente a la dirección del haz láser enfocándola con una lente de cuarzo de 20 cm de distancia focal (L_2) en la rendija de entrada (de $50 \mu\text{m}$ de ancho) del

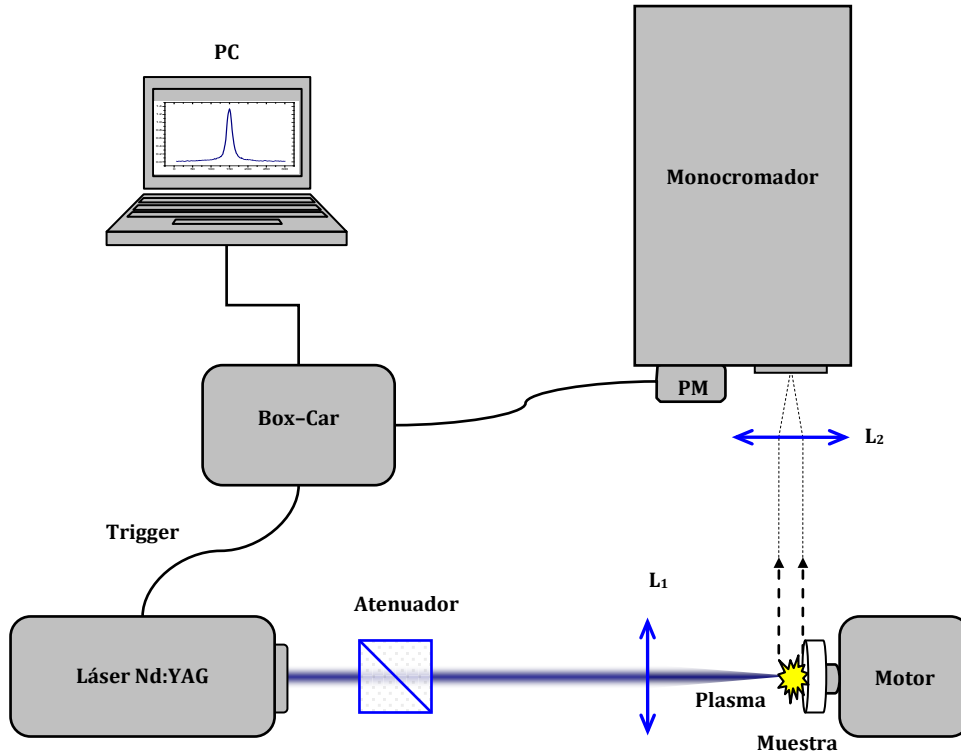


Fig. 2: Sistema experimental utilizado.

monocromador (Czerny–Turner, distancia focal 1,5 m, red de difracción holográfica de 2400 líneas/mm, resolución 300000). La luz dispersada por el monocromador es detectada mediante un fotomultiplicador (PM) y enviada a un sistema electrónico (Box-Car) que permite seleccionar la ventana temporal en la cual la señal es integrada y promediada en forma sincronizada con un pulso eléctrico proveniente del láser (Trigger). Finalmente, la señal es digitalizada y enviada a un ordenador donde los espectros son almacenados y procesados.

2.c. Líneas espectrales y mediciones

Comúnmente, en las experiencias LIBS se obtienen temperaturas del orden de 1 eV (11600°K) y densidades electrónicas del orden de 10¹⁷–10¹⁸ cm⁻³. En tales condiciones, solamente átomos neutros y simplemente ionizados contribuyen significativamente a la emisión espectral. Además, en las muestras aquí fabricadas puede ocurrir interferencia espectral debido al sustrato, donde las líneas intensas de Ca pueden superponerse a las del elemento a analizar. En este trabajo se midieron líneas

cercanas de Mg I y Mg II correspondientes a transiciones resonantes y a transiciones entre estados excitados, seleccionadas debido a que se encuentran aisladas y libres de la interferencia de otros elementos. Algunas de estas líneas. En la Tabla I se exponen las líneas de Mg medidas junto con sus parámetros espectroscópicos tomados de la base de Datos de Espectros Atómicos del NIST [15].

La irradiancia del láser sobre la muestra fue modificada variando la energía del láser y la distancia de enfoque. La energía de los pulsos láser, medida con un calorímetro, se varió

TABLA I
Líneas de Mg medidas y sus datos experimentales.

Especie	λ (Å)	A_{ji} (10 ⁸ s ⁻¹)	E_i (eV)	E_j (eV)	g_i	g_j
Mg I	2781,4	5,43	2,711	7,168	3	1
Mg I	2783,0	2,14	2,717	7,170	4	3
Mg I	2852,1	4,91	0,000	4,346	1	3
Mg II	2790,8	4,01	4,422	8,864	2	4
Mg II	2795,5	2,60	0,000	4,434	2	4
Mg II	2798,0	4,79	4,434	8,864	4	6
Mg II	2802,7	2,57	0,000	4,422	2	2

mediante un atenuador óptico consistente en una lámina de media onda que rota el plano de polarización y un divisor de haz. La distancia lente-muestra ($f-d$) fue variada desplazando la lente L_2 con un trasladador micrométrico en la dirección z , siendo siempre menor que la distancia focal de la lente (f); esto es, la cintura del haz fue posicionada debajo de la superficie de la muestra a una distancia d de ella.

Se midieron espectros temporales seleccionando en el monocromador la longitud de onda del pico de las líneas y registrando su intensidad para distintos tiempos. Las señales de continuo correspondientes se obtuvieron de forma similar en una región cercana a la línea donde no hay contribuciones de otros elementos. Se registraron los perfiles de las líneas utilizando una ventana temporal (Tiempo de adquisición) debidamente retrasada con respecto al pulso láser (Tiempo de retraso). En cada medición se promedió la emisión de 10 plasmas sucesivos para lograr una buena relación señal-ruido. La intensidad neta de las líneas fue tomada como el área debajo de su perfil descontando el continuo mediante el ajuste de una función Lorentziana. Las condiciones experimentales fueron optimizadas, se caracterizó el plasma y se evaluó la factibilidad del método.

3. Resultados y análisis

3.a. Optimización de los parámetros experimentales

La precisión y exactitud de la técnica LIBS dependen fuertemente de las condiciones experimentales. Entre ellas, la distancia de enfoque del láser y la energía de los pulsos empleados para generar los plasmas son de gran relevancia pues, para una dada longitud de onda y duración temporal del pulso, determinan la irradiancia (W/cm^2) sobre la muestra, la cual gobierna los procesos de formación y posterior evolución [16]. Además, la emisión de radiación experimenta una rápida evolución temporal, por lo que el tiempo de medición de las líneas espectrales debe seleccionarse adecuadamente para obtener una adecuada relación señal-ruido. Por lo tanto, a fin de optimizar el análisis, se estudió la influencia de dichos parámetros sobre

la intensidad de emisión de átomos e iones de Mg. Las líneas resonantes 2852.1 Å de Mg I y 2795.5 Å de Mg II fueron seleccionadas para el análisis debido a que son las más intensas del espectro.

Distancia de enfoque y energía del láser

Para estudiar la influencia de la irradiancia, se analizó la intensidad de emisión de plasmas generados con distintas energías del láser en el rango 50–200 mJ y distintas distancias de enfoque, para lo cual se varió d en el rango 0–14 mm. Las irradiancias resultantes sobre la superficie de la muestra se estimaron en el intervalo 0,6–48 GW/cm^2 . De esta forma, para una dada energía, la irradiancia es mínima para $d=14$ mm y alcanza un máximo para $d=0$ mm. Se observó que la forma del plasma y su intensidad de emisión espectral dependen significativamente de la distancia efectiva de enfoque ($f-d$) [17], mientras que la energía del láser afecta el tamaño del plasma, siendo su morfología similar para todas las energías utilizadas. Esto es, para bajas irradiancias el plasma tiene una forma alargada en la dirección perpendicular a la muestra y para irradiancias altas el plasma resulta alargado en dirección transversal a la de incidencia del láser (Fig. 3).

En la Fig. 4 se muestra la variación de las intensidades netas de emisión de átomos e iones con la distancia de enfoque representadas, respectivamente, por las líneas resonantes de Mg I y Mg II. Ambas líneas fueron registradas en la región central más brillante del plasma en un tiempo de 7–8 μs (Tiempo de retraso = 7 μs ; Tiempo de adquisición = 1 μs) y con $E=100$ mJ. Puede verse que la intensidad de Mg I presenta un máximo para $d=4-8$ mm, mientras que la intensidad de Mg II alcanza un máximo para $d=4$ mm. En consecuencia, para una distancia de enfoque óptima $d_0 \approx 4$ mm la intensidad de emisión total sumada de Mg I y Mg II es máxima. Además, se observó que para esta distancia d_0 , correspondiente a una irradiancia óptima, el plasma adquiere una forma casi esférica (Fig. 3). Un incremento de la irradiancia por encima de dicho valor no conduce necesariamente a un aumento de la intensidad de las líneas espectrales, pues tiene lugar el denominado efecto escudo el cual disminuye la eficiencia de

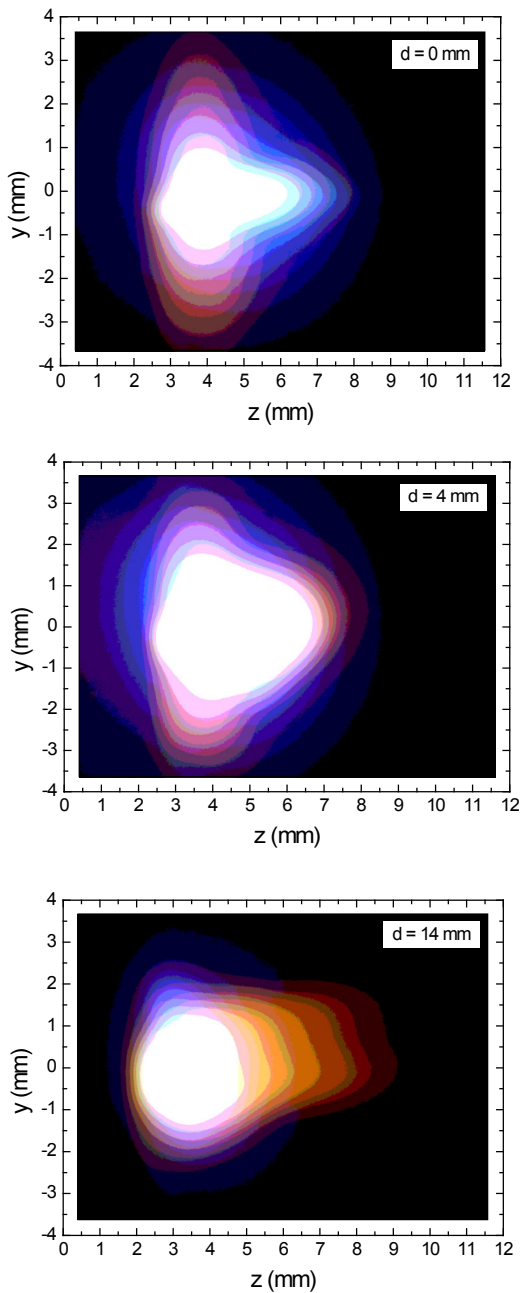


Fig. 3: Forma del plasma para distintas distancias de enfoque ($d=0$ mm, $d=4$ mm y $d=14$ mm).

ablación así como la intensidad de emisión. La existencia de dicho máximo de intensidad para una cierta distancia de enfoque es atribuido a la acción combinada del efecto escudo y de la irradiancia sobre la superficie de la muestra [17–19]. Desde el punto de vista experimental, para una dada energía del láser el valor de d_0 puede hallarse ajustando la distancia de enfoque hasta

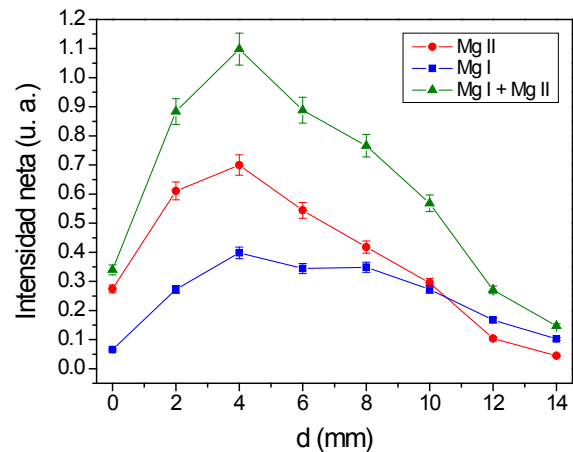


Fig. 4: Variación de la intensidad de emisión de Mg I, Mg II y $Mg=Mg\ I+Mg\ II$ con la distancia de enfoque, dada por el parámetro d . El error estimado es del 5%.

observar que el plasma adquiere una forma aproximadamente esférica. Por otra parte, al aumentar la energía del láser se incrementa la cantidad de masa ablacionada de la muestra obteniéndose mayores densidades de átomos e iones. Sin embargo, también aumenta la autoabsorción de las líneas espectrales, que resultan saturadas rápidamente. La autoabsorción es una de las principales fuentes de errores sistemáticos en el diagnóstico de PPL, causando una reducción de las intensidades de emisión observadas y un ensanchamiento adicional de las líneas [20]. Por consiguiente, se seleccionó un valor intermedio de energía láser de 100 mJ resultando, con $d_0=4$ mm, una irradiancia óptima sobre la muestra de ≈ 11 GW/cm² y una intensidad máxima de emisión de Mg. La selección del tiempo de adquisición se explica a continuación.

Tiempo de medición

Dentro de unos cientos de nanosegundos posteriores a la formación del plasma, la radiación emitida está dominada por un fuerte continuo debido, principalmente, a radiación de frenado (Bremsstrahlung) a causa de las colisiones entre electrones libres e iones. A medida que el plasma se enfría, la intensidad del continuo decrece significativamente como consecuencia de la reducción de la temperatura y de la densidad electrónica, apareciendo las líneas de emisión de los átomos neutros e iones.

Por ello, la adquisición de los espectros se realiza con discriminación temporal a fin de detectar las especies emisoras y evitar la parte inicial no deseada de la emisión. Una mayor relación señal-ruido conduce a un límite de detección más bajo. No obstante, para tiempos de retraso largos la intensidad de las líneas espectrales puede ser demasiado débil. En consecuencia, una detección adecuada implica una relación de compromiso entre la intensidad neta de emisión y la relación señal-ruido.

Las intensidades pico de las líneas resonantes 2852.1 Å de Mg I y 2795.5 Å de Mg II fueron medidas en función del tiempo de adquisición enfocando en la rendija de entrada del monocromador la emisión proveniente de la región central del plasma, generado con $E=100$ mJ y $d=4$ mm. Se observó una evolución temporal de la intensidad de emisión con una duración de $\approx 20-30$ μs . En la Fig. 5 se muestran los espectros temporales de las líneas en el intervalo 1-10 μs . En los 0,5 μs iniciales, los espectros están caracterizados por la emisión del continuo, el cual decae rápidamente. En tiempos posteriores, la señal de las líneas se separa de la señal del continuo indicando la emisión espectral en las longitudes de onda correspondientes observándose primeramente, a partir de aproximadamente 0,5 μs , la emisión de Mg II y, posteriormente, a partir de 1 μs , la emisión de Mg I.

En la Fig. 6 se muestran la evolución de la intensidad neta (intensidad pico menos la intensidad del continuo) y la relación señal-ruido (intensidad pico dividida por la intensidad del continuo). Se observa que en el intervalo 0,5-2 μs se produce una mayor emisión de Mg II relativa a Mg I debido a la mayor temperatura y grado de ionización del plasma en los instantes iniciales. Luego, en el intervalo 2-3,5 μs la emisión de ambas especies es comparable. Finalmente, para tiempos mayores a 3,5 μs la emisión de Mg I es ligeramente mayor respecto a la de Mg II como consecuencia del enfriamiento del plasma y la recombinación de iones y electrones. La relación señal-ruido de ambas especies experimenta un comportamiento similar en todo el intervalo de tiempos analizado, siendo la de Mg I mayor que la de Mg II: las dos aumentan hasta aproximadamente 7

μs , se estabilizan alcanzando una saturación y, luego, comienzan a decrecer a partir de 8,5 μs . Teniendo en cuenta estas observaciones, se seleccionó para el análisis un tiempo de 7-8 μs .

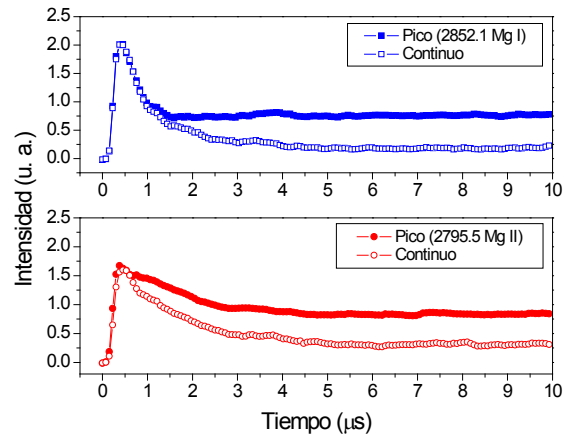


Fig. 5: Evolución temporal de las intensidades pico y del continuo de las líneas resonantes 2852,1 Å de Mg I y 2795,5 Å de Mg II.

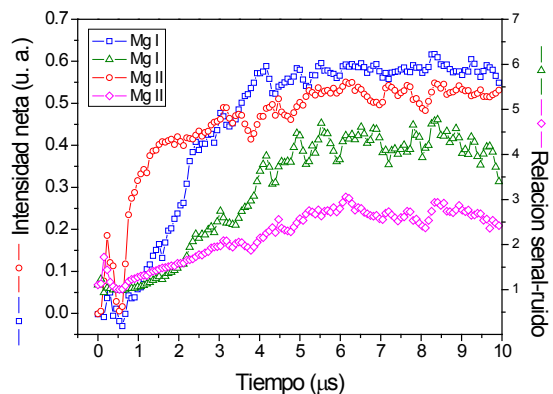


Fig. 6: Evolución temporal de las intensidades neta y de la relación señal-ruido de las líneas resonantes 2852,1 Å de Mg I y 2795,5 Å de Mg II.

3.b. Caracterización del plasma

El método de cuantificación mediante una curva de calibración se basa en la condición de que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (ETL) en el tiempo de observación [21]. A fin de verificar la validez de dicha condición, es necesario calcular la temperatura y densidad electrónica del plasma. La temperatura fue calculada utilizando el gráfico de Saha-Boltzmann con las líneas de Mg I-II y la densidad electrónica fue deducida del ensanchamiento Stark de las líneas resonantes

[22,23]. El parámetro de ensanchamiento Stark fue tomado de la base de datos de Griem [24].

Las mediciones fueron realizadas en la pastilla con una concentración de 380 ppm de Mg a fin de evitar un efecto significativo de la autoabsorción, como se detalla en la siguiente sección. En la Fig. 7 se muestra el gráfico de Saha-Boltzmann, la temperatura calculada es de $kT=(0,97\pm 0,02)$ eV y la densidad electrónica de $N_e=(5,0\pm 0,9)\times 10^{17}$ cm⁻³. Los errores experimentales fueron estimados a partir de las desviaciones estándar de la pendiente de la recta de ajuste y de la propagación de las incertidumbres de los anchos Stark obtenidos y del coeficiente de impacto electrónico, respectivamente.

Una condición necesaria, pero no suficiente, para la existencia de ETL está dada por el criterio de Mc Whirter, que establece que la densidad electrónica mínima debe ser:

$$N_e^0 = 1,6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 \text{ cm}^{-3}, \quad (1)$$

donde T es la temperatura (°K) y ΔE (eV) es la mayor diferencia de energía de los niveles de las transiciones involucradas [25]. En nuestro caso $\Delta E \cong 4,4$ eV y resulta $N_e^0 \sim 1 \times 10^{16}$ cm⁻³. Por lo tanto, comparando N_e^0 con el valor de la densidad electrónica obtenida previamente se verifica la suposición de ETL.

3.c. Curva de calibración

Para la determinación cuantitativa de Mg, se construyó una curva de calibración con la intensidad neta de Mg medida en las muestras de referencia ($E=100$ mJ, Tiempo de retraso = 7 μ s, Tiempo de adquisición = 1 μ s, $d=4$ mm) versus la concentración correspondiente. En la Fig. 8 se observan las líneas resonantes de Mg I y Mg II registradas para las distintas concentraciones. Generalmente, la señal de un solo elemento es usada para construir dicha curva, sin embargo, aquí se utilizaron las intensidades sumadas de las dos líneas resonantes de Mg I y Mg II a fin de aumentar la sensibilidad, dada por la relación entre la intensidad de emisión y la concentración. Los resultados obtenidos se exponen en la Fig. 9. Se observa un crecimiento lineal para las concentraciones menores que, luego, se curva

para concentraciones más altas debido a la autoabsorción, con una consecuente disminución de la sensibilidad. Cierta grado de autoabsorción es inevitable al emplear las líneas más intensas del espectro de un elemento para calibrar su concentración.

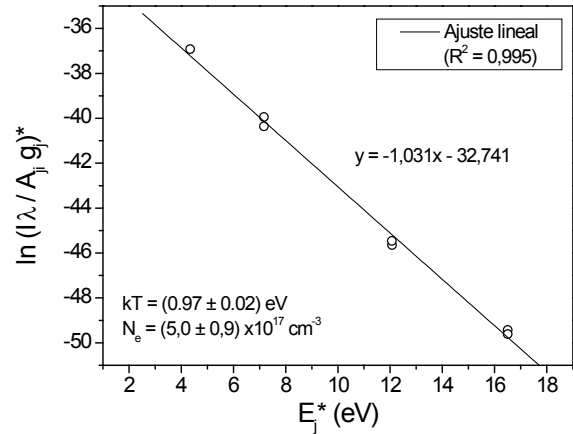


Fig. 7: Gráfico de Saha-Boltzmann construido con las líneas de Mg I y Mg II. Además, se indican la temperatura y la densidad electrónica del plasma.

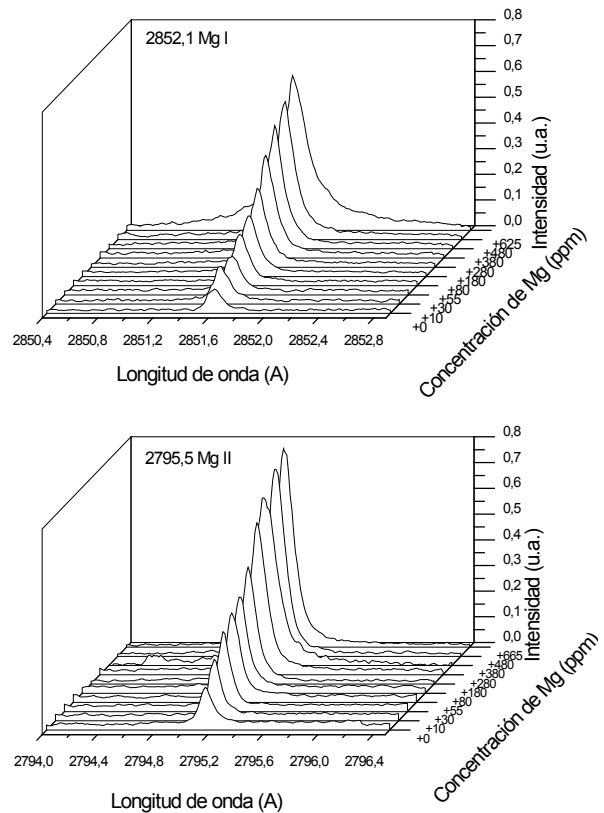


Fig. 8: Líneas 2852,1 de Mg I y 2795,5 de Mg II medidas en las muestras con distintas concentraciones agregadas de Mg.

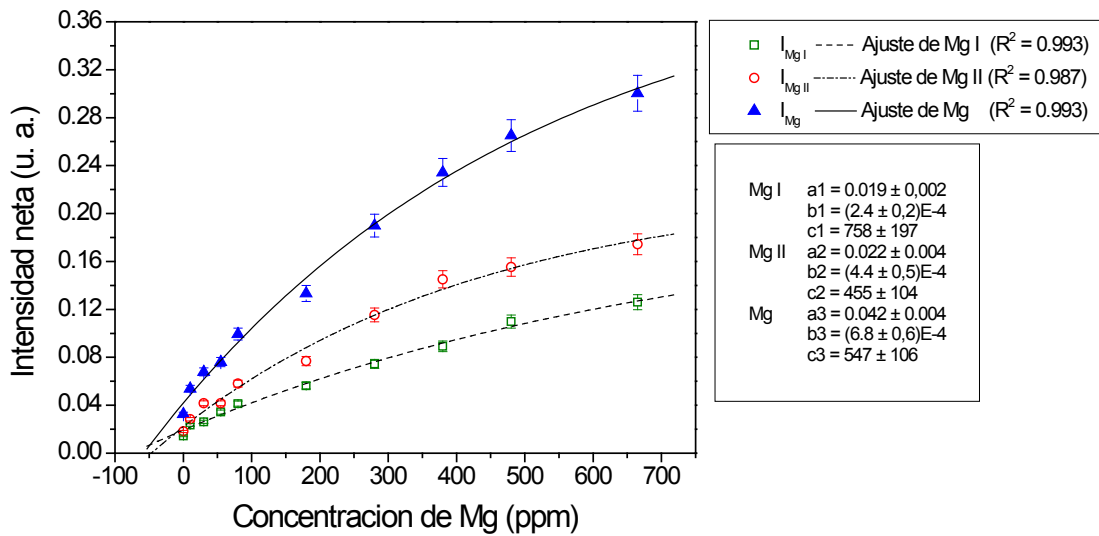


Fig. 9: Curva de calibración de Mg. Además se muestran las curvas correspondientes a las líneas de Mg I y Mg II y los parámetros resultantes del ajuste.

Las mediciones experimentales fueron ajustadas mediante la función no lineal propuesta en [26],

$$y = a + bc(1 - e^{-x/c}), \quad (2)$$

donde x representa la concentración e y es la intensidad de línea. El parámetro c indica la concentración a partir de la cual los efectos de la autoabsorción comienzan a ser significativos, en nuestro caso, $c \approx 550$ ppm. La curva de calibración obtenida posee una sensibilidad adecuada en el rango de concentraciones de interés para el monitoreo de aguas naturales dulces. La curva de ajuste posee una ordenada al origen no nula que indica una concentración preexistente de $x_0 = (60 \pm 11)$ ppm de Mg en el $Ca(OH)_2$ como impureza.

El límite de detección se define como la mínima concentración que puede ser detectada con una adecuada relación señal-ruido y se calcula mediante la expresión:

$$LoD = \frac{3\sigma_B}{b}, \quad (2)$$

donde σ_B es la desviación estándar del continuo medido en cercanías de la línea y b es la sensibilidad dada por la pendiente de la curva de calibración para bajas concentraciones [26]. El límite de detección calculado fue de ≈ 10 ppm. Por lo tanto, concentraciones de $Mg \geq 10$ ppm

pueden discriminarse claramente de la preexistente en el sustrato, la cual es descontada para obtener la concentración real de la muestra a analizar. Tomando como cota superior de error el valor estimado para la menor concentración (x_0), el error relativo de un análisis cuantitativo es $\leq 18\%$, siendo inversamente proporcional a la concentración a determinar. Concentraciones ligeramente inferiores al límite de detección pueden ser también estimadas pero el error experimental es mayor debido a la disminución de la relación señal-ruido.

4. Conclusiones

En el presente trabajo la técnica LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) es aplicada al análisis de la determinación elemental de Mg en muestras de agua natural dulce. A fin de solucionar las dificultades que se presentan en la generación de plasmas en la superficie de muestras líquidas, se prepararon soluciones con concentraciones conocidas del analito que fueron mezcladas con óxido de calcio y compactadas en pastillas sólidas, obteniéndose una mayor sensibilidad de detección y una mejor repetitividad. De esta manera, se fabricaron muestras de referencia con una matriz de hidróxido de calcio y concentraciones agregadas de Mg en el rango 0-625 ppm.

El plasma fue caracterizado utilizando varias líneas de Mg I y Mg II libres de interferencia de otros elementos o del sustrato y con una buena relación señal-ruido. El análisis cuantitativo fue efectuado utilizando las líneas resonantes 2852.1 Å de Mg I y 2795.5 Å de Mg II. Además, se estudió la influencia de distintos parámetros experimentales relacionados con la generación de los plasmas y la detección de la emisión espectral. El desempeño analítico de la técnica LIBS fue evaluado mediante una curva de calibración construida con las intensidades netas sumadas de Mg I y Mg II medidas en las muestras de referencia en las condiciones experimentales óptimas. La misma posee un comportamiento aproximadamente lineal con una buena sensibilidad para concentraciones menores a 550 ppm. Para concentraciones mayores, la autoabsorción comienza a ser

significativa. Una concentración preexistente de (60 ± 11) ppm de Mg fue determinada en el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente como impureza, la cual debe ser descontada. Concentraciones de Mg ≥ 10 ppm pueden discriminarse de la preexistente en el sustrato con un error relativo máximo de 18%. A partir de los resultados obtenidos, se concluye que el procedimiento investigado es factible para el análisis cuantitativo de Mg en aguas naturales dulces.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con el apoyo del Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA) de Argentina.