



Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Caracterización de aerosoles atmosféricos mediante
espectroscopía de descomposición inducida por láser



Bryan Fernando Arcos Cardoso

Director

Jesús Anzano Lacarte

Facultad de Ciencias

Septiembre, 2018

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio Láser del grupo de Química y Medioambiente, que forma parte del Departamento de Química Analítica en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza durante el periodo lectivo 2017-2018. Fue dirigido por Prof. Jesús Anzano Lacarte, con la colaboración y apoyo de D. Daniel Paulés Ferrer.

Agradecimientos

A Jesús Anzano por permitirme realizar este trabajo, enseñarme y orientarme durante la realización del mismo y por crear un ambiente agradable de trabajo.

A Daniel Paulés por su ayuda, consejos y paciencia a la hora de trabajar. Por hacerme sentirme a gusto durante el tiempo que hemos pasado juntos en el laboratorio.

A mi familia por el apoyo que me han brindado durante la realización del máster.

A mis amigos por apoyarme y escucharme en los momentos que más necesitaba, en especial a los que he conocido durante el máster: Natalia, Raquel y Víctor, que son con quienes más me he apoyado y compartido esta experiencia y que han hecho que tengo un excelente recuerdo de la ciudad de Zaragoza.

Financiación

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, MINECO, Proyecto CTM2017-82929-R, el Fondo Social Europeo - Gobierno de Aragón, grupo Química y Medio Ambiente y la Universidad de Zaragoza.



Resumen

En este trabajo se empleó la técnica LIBS (espectroscopia de plasmas inducidos por láser) para el análisis de filtros de aire procedentes de la Antártida. Se trata de una técnica rápida y que permite el análisis de todo tipo de muestras sin destruirlas y sin la necesidad de emplear reactivos químicos. Esta técnica puede emplearse en una amplia gama de aplicaciones y en muestras tanto líquidas como sólidas o gaseosas, una de estas aplicaciones es en el análisis de filtros de aire. El equipo empleado es el sistema Echelle-iCCD, al que se le realiza una calibración con una lámpara de Hg:Ar, y el ajuste de la fibra óptica con un puntero láser.

Se empleó la metodología CF-LIBS para el análisis de filtros antárticos. La principal ventaja que ofrece la técnica CF-LIBS es la no necesaria disolución de las muestras ni tampoco el uso de patrones de calibración. Estos hechos junto a rapidez de la obtención de las medidas hacen de esta metodología una herramienta complementaria para la caracterización de los aerosoles atmosféricos. Siguiendo esta metodología se realiza un análisis cuantitativo multielemental de tres filtros de aire procedentes de la Antártida.

Para obtener mejores resultados, se realiza una optimización de los parámetros instrumentales empleando también filtros antárticos, levándose a cabo tanto la optimización como el análisis de los filtros bajo una atmosfera de argón para obtener espectros con mejor calidad y sin interferencias del aire.

Abstract

In this work, the LIBS technique (laser-induced plasma spectroscopy) was used to analyze air filters from the Antarctic. It is a fast technique that allows the analysis of all types of samples without destroying them and without the need to use chemical reagents. This technique can be used in a wide range of applications and both liquid and solid or gaseous samples, one of these applications is in the analysis of air filters. The equipment used is the Echelle-iCCD system, which is calibrated with an Hg: Ar lamp, and the adjustment of the optical fiber with a laser pointer.

The CF-LIBS methodology was used for the analysis of Antarctic filters. The main advantage offered by the CF-LIBS technique is the not necessary dissolution of the samples or the use of calibration standards. These facts together with the rapidity of obtaining the measurements make this methodology a complementary tool for the characterization of atmospheric aerosols. Following this methodology, a multielement quantitative analysis of three air filters from Antarctica is carried out.

To obtain better results, an optimization of the instrumental parameters is carried out using Antarctic filters, taking out both the optimization and the analysis of the filters under an argon atmosphere to obtain spectra with better quality and without air interferences.

Índice

1.	Introducción	7
1.1.	El láser.....	7
1.2.	Fundamentos Espectrometría de plasmas inducidos por láser (LIBS).....	7
1.2.1.	Características	9
1.2.2.	Análisis cuantitativo.....	10
1.2.3.	Instrumentación [6].....	13
1.2.4.	Aplicaciones.....	14
1.2.4.1.	Análisis de muestras de aerosoles atmosféricos mediante CF-LIBS	15
1.3.	Objetivos	16
2.	Procedimiento experimental	16
2.1.	Muestra.....	16
2.2.	Instrumentación.....	17
2.2.1.	Láser.....	18
2.2.2.	Espectrómetro.....	18
2.2.3.	Detector	18
2.3.	Software	18
2.4.	Procedimiento	19
2.4.1.	Optimización de los parámetros.....	19
2.4.2.	Análisis de filtros antárticos mediante LIBS utilizando la calibración libre (CF-LIBS) 20	20
3.	Resultados y discusión	22
3.1.	Optimización de los parámetros instrumentales.....	22
3.2.	Análisis de los filtros antárticos mediante CF-LIBS.....	24
4.	Conclusiones	26
5.	Bibliografía	28
6.	Anexos	31

1. Introducción

1.1. El láser

Los orígenes del láser se establecen cuando Einstein y, posteriormente, R. Landenburg desarrollaron las teorías sobre el fenómeno de emisión espontánea e inducida de la radiación a principios del siglo XX. Aunque no fue hasta 1960 que se empleó el primero láser, que estaba basado en un cristal de rubí y fue construido por T. Maiman en 1960. [1]

El láser está basado en los fenómenos que se producen al interactuar la radiación electromagnética con un material dado: emisión espontánea, emisión estimulada y absorción estimulada.

La radiación laser está caracterizada por: monocromaticidad, coherencia, direccionalidad, y alta potencia.

1.2. Fundamentos Espectrometría de plasmas inducidos por láser (LIBS)

La técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es un tipo de espectroscopia de emisión atómica (AE) en el que se emplea un pulso láser de alta energía que impacta sobre la superficie de la muestra, ablacionando un volumen pequeño de ésta y produciendo la excitación de los átomos [2]. Como consecuencia se genera un plasma cuya luz es recolectada, normalmente a través de una fibra óptica y llevada hasta el sistema espectrómetro-detector, obteniéndose así información sobre la composición elemental de las muestras, debido a que cada elemento posee un espectro de emisión en la longitud de onda medida en LIBS (200-1000 nm). De esta manera, se pueden identificar los elementos presentes en las muestras a partir de la longitud de onda de las líneas de emisión, y llevar a cabo una cuantificación de la muestra empleando la intensidad de las líneas de emisión [3]:

$$I_{ij} = A_{ij} g_i \frac{F C^S}{U^S(T)} e^{\frac{-E_i}{kT}} \quad Ec. 1$$

donde A_{ij} y g_i son la probabilidad de transición y el peso estadístico del nivel superior respectivamente, F es un parámetro experimental que depende de la eficiencia óptica del sistema, así como de la densidad total y el volumen del plasma, $U^S(T)$ es la función de partición de la especie emisora S a la temperatura T , C^S es la concentración de

la especie emisora en el plasma, E_i es la energía de excitación y k es la constante de Boltzmann.

Al incidir un haz láser, focalizado y pulsado, sobre una superficie, esta absorbe gran parte de la energía del láser, y parte se pierde por convención y reflexión. La energía que se absorbe provoca que se vaporice y atomice un pequeño volumen de dicha superficie, esto lleva a que los átomos en estado vapor interactúen con la radiación láser alcanzando un estado excitado/ionizado. [5]

La ablación de una porción de material de la muestra y la generación del plasma o pluma se produce momentos después de que el pulso incida en ella (hasta unos pocos picosegundos), mediante ruptura dieléctrica. Esta ruptura se produce en dos etapas:

- La primera etapa es la *Ruptura en cascada*: se absorbe un fotón por parte de un electrón libre, obteniendo la energía necesaria para ionizar otro átomo o molécula, lo que liberaría otro electrón que puede volver a iniciar el proceso, de manera que el número de electrones libres crecen exponencialmente. Este proceso también se llama cascada de ionización (*bremsstrahlung inverso* en inglés). Si la densidad electrónica es muy grande no es útil, ya que se obtendría mucho ruido en el espectro.
- La segunda etapa es la *Ionización multifotónica*: es la absorción simultánea de suficientes fotones para que ocurra la ionización de una especie atómica/molecular, generándose más electrones libres.

El plasma se expande en todas direcciones, con una la velocidad de expansión superior hacia las lentes de focalización, generándose un plasma en forma de pluma, característico de LIBS. Este plasma en expansión impide que toda la energía láser alcance de forma efectiva la superficie del material, produciéndose un efecto de apantallamiento [4], el cual resulta beneficioso ya que se produce un plasma muy energético en el que se generan líneas de emisión de mayor intensidad. Posteriormente, el plasma comienza a enfriarse y decaer conforme los iones y electrones se recombinan hacia sus formas neutras.

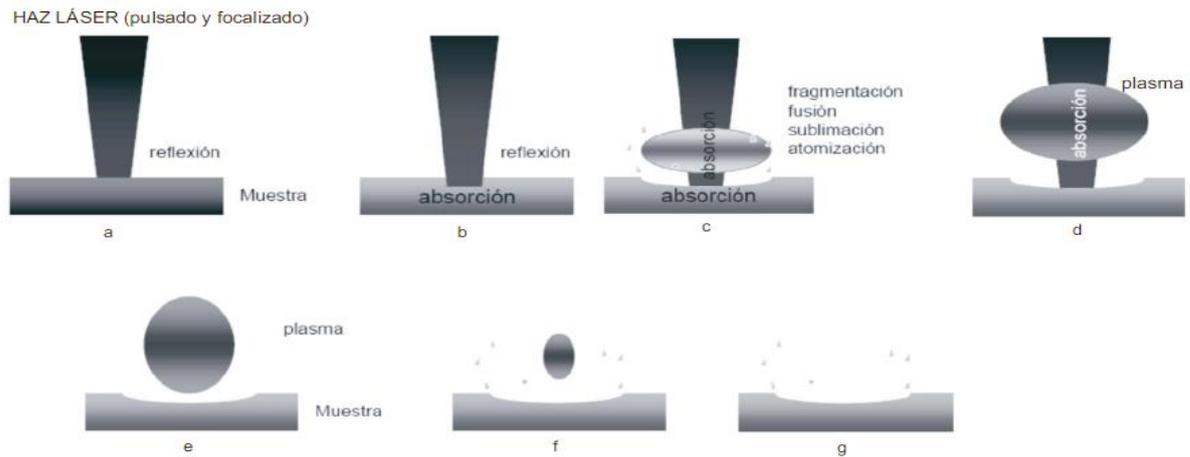


Figura 1 Formación y evolución del plasma. A y B: el haz láser incide sobre la muestra, gran parte de la energía es absorbida y parte se pierde por reflexión y convección. C: atomización y excitación de los átomos. D: efecto de apantallamiento del plasma. E: Plasma en forma de pluma. F y G: enfriamiento y decaimiento del plasma.

Debido a la dependencia temporal que existe entre las señales generadas y el plasma, las medidas dependen del tiempo. La emisión continua de recombinación en los instantes iniciales disminuye en el orden de cientos de nanosegundos, mientras que las señales de las especies tanto como atómicas o moleculares tienen una duración de microsegundos [27]. Por tanto, las medidas se dividen en dos etapas dependientes del tiempo: tiempo de retraso (“delay”) y tiempo de medida, tal y como se observa en la Figura 2, con lo que se mejora la señal fondo y obteniendo espectros con mejor resolución.

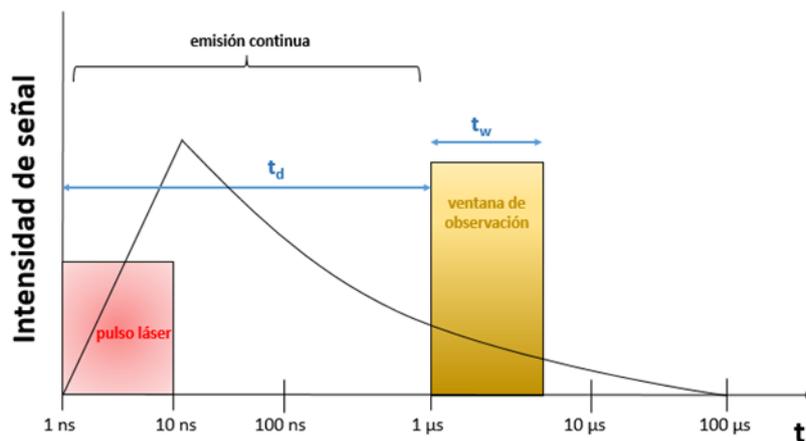


Figura 2 Dependencia temporal en la medida en LIBS [26]

1.2.1. Características

A continuación, se exponen las características instrumentales y operacionales de la técnica más significativas:

- No es necesario un tratamiento químico previo al análisis.

- Se puede realizar el análisis de muestras en diversos estados de agregación.
- Simple y rápida.
- Análisis simultáneo multielemental.
- Análisis micro-destructivo (mínimamente invasivo).
- Instrumentación sencilla y compacta.
- Posibilidad de realizar análisis remotos.
- Posibilidad de realizar análisis ‘in-situ’.

Los inconvenientes de la técnica LIBS se basan en el menor poder analítico respecto de técnicas convencionales (AAS, ICP-AES, ICP-MS, entre otras), por ejemplo, en cuanto a límites de detección y cuantificación (mayoritariamente a niveles de parte por millón), reproducibilidad o selectividad. El efecto matriz es otro de los inconvenientes de esta técnica. Éste afecta a la relación entre la línea de emisión y la abundancia del elemento que la produce debido al diferente comportamiento que los elementos poseen en el seno del plasma por diferencias en la matriz. Para solucionarlo se pueden emplear diversos métodos, como adición estándar, calibración multivariada o mediante el método de calibration free.

1.2.2. Análisis cuantitativo

Para realizar análisis cuantitativo por LIBS, hay que tener especial cuidado con el mencionado efecto matriz.

En los métodos tradicionales, a partir de los espectros de las muestras, patrones y muestras de referencia se identifican las alturas o áreas de los picos de cada elemento. Los patrones se emplean para elaborar curvas de calibración de cada elemento. Para mejorar los resultados, estos deben ser similares químicamente a las muestras, lo que requiere un conocimiento previo de las muestras. [9]

Para reducir el efecto matriz se han empleado varios métodos de normalización, entre ellos está la normalización de los espectros LIBS a la intensidad total de emisión integrada, así como las fluctuaciones de disparo a disparo en el experimento. [9]

Calibración “libre” (free) LIBS (CF-LIBS) es método cuantitativo de análisis empleado para compensar el efecto matriz, porque realiza el estudio de parámetros físicos. [9] Este método se desarrolló en 1999 como alternativa a los métodos cuantitativos tradicionales.

Los desarrolladores del método, Ciucci et al., establecieron la que el espectro final contiene todo lo necesario para derivar la composición de la muestra. Sin embargo, el plasma del que se obtiene el espectro es muy complejo y su descripción no es posible mediante modelos matemáticos sencillos por lo que, para poder desarrollar un algoritmo consistente que proporcione información cuantitativa, es necesario asumir que el plasma cumple una serie de condiciones [11]:

La *composición del plasma* es representativa de la composición de la muestra original, condición necesaria para que los resultados obtenidos se ajusten a la realidad de la muestra.

El plasma se encuentra en *equilibrio local termodinámico (LTE)* en el espacio y en el tiempo en el que se realiza la medida. Esto significa que no deben producirse gradientes de las propiedades termodinámicas en el plasma, temperatura y la densidad electrónica. Para verificar si se cumple se utiliza el criterio de McWhirter, que se basa en que en el LTE los procesos de excitación por colisiones deben predominar sobre los radiativos. De acuerdo al criterio de McWhirter, existe un valor crítico de densidad electrónica (N_e) por el cual estos procesos de colisión son diez veces superiores a los radiativos y debe cumplirse:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad \text{Ec. 2}$$

donde ΔE es la mayor diferencia de energía entre los niveles de transición y T la propia temperatura del plasma.

Este criterio se satisface en las primeras etapas durante la evolución del plasma, cuando la densidad electrónica es del orden de 10^{16} - 10^{18} cm^{-3} . Esta es una condición necesaria pero no suficiente, también se deben de cumplir otros dos criterios: las temperaturas de excitación e ionización calculadas por Boltzmann y Saha-Boltzmann, respectivamente, deben ser iguales, así como la comparación de la distribución de Boltzmann teórica frente a la experimental.

Las *líneas espectrales* incluidas en el cálculo deben ser ópticamente finas. El mayor problema resulta ser la reabsorción de la luz por parte de los mismos elementos que hace que si se ha producido este efecto las intensidades de emisión se subestimen.

En LTE los niveles excitados están poblados de acuerdo a la distribución de Boltzmann y los estados ionizados de acuerdo a la ecuación de Saha-Boltzmann. Estas

distribuciones dependen de la temperatura a la que se encuentre el plasma, por lo que hay que calcularla con la máxima rigurosidad posible. Para ello se utiliza una representación gráfica de las líneas espectrales Boltzmann o Saha-Boltzmann y se calcula por regresión lineal de los puntos que representan líneas de la misma especie. [13] Si hay varias especies o elementos distintos se calcula la temperatura para cada una y se promedia. Se emplea Boltzmann en especies atomizadas (Fe (I), Ti (I)), y Saha-Boltzmann en especies atomizadas e ionizadas (Fe (I), Fe (II), Ti (I), Ti (II)).

Como se ha dicho anteriormente para poder llevar a cabo LIBS-CL es necesario utilizar un algoritmo basado en el LTE y las ecuaciones de Boltzmann y Saha-Boltzmann. [12]

Se va a utilizar la representación de Saha-Boltzmann por lo que se hace uso tanto de las líneas correspondientes a átomos neutros, simbolizadas por I, como de iones, II.

$$\ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_{ij}}\right)^* = -\frac{1}{kT_e}E_i + \ln\left(\frac{FN^{(I)}}{Q^{(I)}(T)}\right) \quad Ec. 3$$

En Ec.1 se combinan las ecuaciones de Saha y de Boltzmann y se linealiza para obtener la ecuación de una recta de pendiente $-\frac{1}{kT_e}$. Siendo:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_{ij}}\right)^* = \begin{cases} \ln\left(\frac{I_{ij}^{(I)}}{A_{ij}^{(I)}g_{ij}^{(I)}}\right) & (neutros) \\ \ln\left(\frac{I_{ij}^{(I)}}{A_{ij}^{(I)}g_{ij}^{(I)}}\right) - \ln\left[2\left(\frac{2\pi m_e k}{h^2}\right)^{3/2} \frac{T_e^{3/2}}{N_e}\right] & (iones) \end{cases} \quad Ec. 4$$

Donde I_{ij} son las intensidades medidas para las transiciones correspondientes a átomos (I) o a iones (II), A_{ij} y g_i son la probabilidad de la transición y la degenerancia respectivamente. E_i corresponde a la energía del nivel superior de la transición. T_e es la temperatura del plasma y N_e la densidad electrónica. La intensidad se obtiene del espectro, el resto de parámetros se encuentran en las bases de datos, solo es necesario calcular T_e y N_e .

Densidad electrónica: se calcula a partir del ensanchamiento de la línea de hidrógeno con la Ec.5, ya que esta no presenta autoabsorción y hay una buena relación señal-ruido, libre de interferencias espectrales. Además, mayor sencillez respecto de los átomos con más de 1 electrón.

$$FWHA = 0.549nm \times \left(\frac{N_e}{10^{23}m^{-3}} \right)^{0.67965} \quad Ec. 5$$

FWHA indica la anchura completa de la mitad del área de la línea de emisión, es la suma de la anchura de Gauss y de la de Lorentz y se calcula a partir del espectro. El valor de la densidad electrónica deberá estar entre los valores dados por el criterio de McWirther.

Temperatura del plasma: se calcula a partir de la pendiente representar $\ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_{ij}}\right)$ frente a E_i de la ecuación 3 (Ec.3).

Con todos estos parámetros se pueden proporcionar la densidad relativa de átomos neutros y de átomos ionizados de cada elemento mediante Ec.7.

$$FN^{(I/II)} = \frac{1}{M} \sum_M^M = 1 \left\{ \frac{I_{ij}^{(I/II)} Q^{(I/II)}(T_e)}{A_{ij}^{(I/II)} g_{ij}^{(I/II)} \exp\left(-\frac{E_i^{(I/II)}}{kT_e}\right)} \right\} \quad Ec. 7$$

Donde $N^{I/II}$ es la densidad relativa, F es un factor de normalización que determina el algoritmo y M es el número de líneas espectrales seleccionadas. $Q(T_e)$ es la denominada función de partición y se puede conocer su valor en cada caso a partir de la Ec.8.

$$Q(T_e) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT_e}\right) \quad Ec. 8$$

Una vez que se tiene la densidad relativa de todos los elementos presentes en la muestra, la abundancia relativa de cada elemento c_a se obtiene con la Ec. 9. [11]

$$c_a^x = \frac{N_a}{\sum_{a'} N_{a'}} = \frac{(N_a^I + N_a^{II})}{\sum_{a'} N_{a'}} \quad Ec. 9$$

Donde el sumatorio se refiere a todos los elementos detectados.

1.2.3. Instrumentación [6]

Láser: el más utilizado en LIBS es el láser de estado sólido de Nd-YAG que emite a una longitud de onda de 1064 nm en el fundamental. También se emplean láseres de CO2 o de excímeros.

Sistema de focalización: guían y focalizan el haz láser hasta la muestra, constituido por espejos dicróicos, lentes de cuarzo, etc.

Sistema de colector de luz: transporta la luz emitida por el plasma hasta el selector mediante lentes, espejos o fibra óptica.

Selector de longitud de onda: pueden ser de varios tipos, aunque normalmente se emplean espectrofotómetros, ya que permiten variar en forma continua la longitud de onda de la radiación en un amplio intervalo y separar la luz en función de su longitud de onda. [14] Los más empleados son el espectrómetro Echelle, que ofrecen un elevado poder de resolución, y el Cerny-Turner, que presentan una elevada sensibilidad. [4]

Sistema de detección: está compuesto por fotodetectores o detectores “en línea”, entre los que se incluyen los dispositivos de carga acoplada (CCD), dispositivos de cara acoplada con intensificador de imagen (ICCD) y dispositivos de inyección de carga (CID).

1.2.4. Aplicaciones

LIBS es útil en una amplia gama de campos como farmacia, biomedicina, arqueología, industria, medioambiente, etc. Esto es gracias a la posibilidad de análisis in situ, rapidez, poca preparación de la muestra y que es una técnica micro-destructiva. Algunos campos de aplicaciones se indican a continuación:

Biomedicina: se ha empleado en el análisis muestras biológicas detectando el exceso o el defecto de algún mineral o para hacer una clasificación y poder detectar alguna anomalía. También es posible la detección de cáncer con LIBS y puede proporcionar un dispositivo quirúrgico que puede detectar y destruir células tumorales al mismo tiempo. Además se puede emplear en la clasificación de bacterias patógenas o virus.

Ciencia forense: a menudo se tiene muy poca cantidad de muestra, además que también es conveniente guardar las pruebas por lo que el LIBS resulta más adecuado que otras técnicas. Se ha usado para el estudio de cristales, papeles, tintas, o muestras de suelos

Arqueología: Este tipo de muestras son difíciles de analizar ya que generalmente no pueden ser movidas o destruidas para el análisis. Al ser microdestructiva y portátil hace que resulte verdaderamente útil en este campo. Se ha utilizado en monedas,

cerámicas, huesos, metales, bronce, mármoles, pinturas y pigmentos..., existiendo la posibilidad de realizar una datación en base a la composición encontrada.

Industria: es una herramienta analítica rápida adecuada para controlar algunos procesos de fabricación. Además, puede trabajar en un amplio rango de distancias, lo que permite el análisis de muestras en entornos peligrosos y hostiles. Se ha empleado para la detección remota de explosivos, en metalurgia se emplea para analizar la composición de aleaciones en la línea de producción o detectar impurezas en otras líneas de producción, también puede detectar metales pesados en aguas residuales industriales. [19]

En exploraciones espaciales: por el momento los trabajos realizados se limitan a muestras terrestres (rocas, hielo y agua) simulando las condiciones atmosféricas en Marte o la Luna para ver cómo se comportaría el LIBS en una posible misión espacial.7-9, Además se realizan comprobaciones para testar el comportamiento de la instrumentación (principalmente del sistema de detección) bajo las condiciones extremas que soportarían los equipos en estas misiones. Los resultados obtenidos son esperanzadores de cara a la posible implantación de la técnica en estas misiones.

Medioambiente: debido al creciente interés por los problemas ambientales se han realizado numerosos estudios aplicando la técnica LIBS a diversas muestras y realizando análisis in-situ. Puede reducir significativamente el tiempo y los costos asociados con la preparación de muestras requeridas por las técnicas analíticas convencionales, por lo que es una técnica prometedora para el monitoreo ambiental. Puede trabajar con aerosoles, filtros de aire o en la clasificación de desechos o sustancias reciclables como chapas metálicas y plásticos. [15]

1.2.4.1. Análisis de muestras de aerosoles atmosféricos mediante CF-LIBS

El material particulado (PM), también llamado aerosol atmosférico, es objeto de diversos estudios actualmente. Los aerosoles atmosféricos afectan a la calidad del aire, por tanto, también a los humanos y al medioambiente. Desde el punto medioambiental, los aerosoles constituyen un importante problema político en la regulación de la calidad del aire. [18]

Los aerosoles atmosféricos tienen tanto fuentes naturales (aerosoles marinos, polvo mineral, cenizas volcánicas, partículas biológicas primarias de aerosol, tales como virus y polen) como antropogénicas (relacionados con el transporte, combustión de

madera, actividades agrícolas, industria). Se dividen en primarios y secundarios, que son emitidos directamente o que sufren reacciones químicas o fotoquímicas. [20]

Se pueden analizar mediante ICP-AES en el caso de elementos mayoritarios e ICP-MS para traza, realizando un proceso de digestión y adecuación de la técnica de 24 horas. Esto conlleva un gasto de tiempo y reactivas, que en el caso del análisis con LIBS no es necesario.

1.3. Objetivos

1. Evaluación de la técnica LIBS para el análisis cualitativo y cuantitativo de la materia mineral en muestras antárticas de material particulado.

2. Optimización de los principales parámetros instrumentales: energía del láser, distancia lente-muestra, frecuencia de disparo, tiempo de retraso e integración para la obtención de los niveles de cuantificación necesarios y obtener las mejores características en términos de sensibilidad y reproducibilidad.

3. Aplicación a muestras reales de filtros de aire.

2. Procedimiento experimental

2.1. Muestra

Los cinco filtros de aire utilizados en este proyecto provienen de la Antártida. Fueron tomados en la Base Antártica Gabriel de Castilla en la Isla Decepción por personal del Ministerio de Defensa del Gobierno Español en la campaña antártica 2016-17. La base está situada en la zona sudoccidental de la isla Decepción, dentro de la Bahía Puerto Foster en las coordenadas $62^{\circ}58'38''\text{S}$ $60^{\circ}40'33''\text{O}$. [25] Por lo que se espera el elemento más abundante sea el oxígeno y la presencia de metales sea baja, esto es debido a que provienen de un entorno en el cual no hay algún foco de emisión de partículas importante, tal y como ocurre en ambientes urbanos.

Los filtros empleados son de fibras de cuarzo en los que el PM queda depositado tras el proceso de captación de 24 horas. Se analizan tres filtros para determinar de la composición de los PM depositados, los otros dos filtros son empleados para la optimización de los parámetros instrumentales. No se pudo realizar la diferencia de pesada de los filtros o bien por incongruencias, o por rotura del filtro.

2.2. Instrumentación

En la Figura 3 se indica el montaje instrumental utilizado en el análisis de filtros antárticos mediante LIBS.

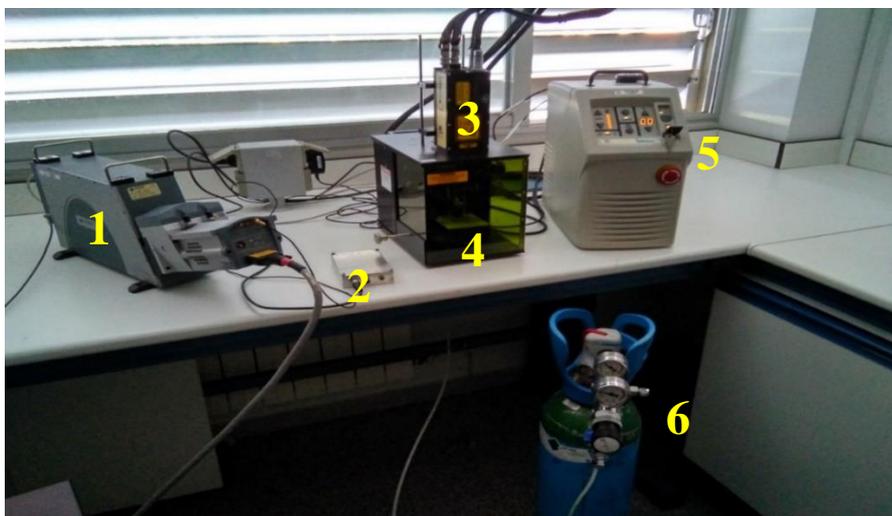


Figura 3 Montaje instrumentalización para análisis de filtros mediante LIBS. 1- Espectrómetro Echelle + Detector ICCD; 2-Disparador; 3- Láser Nd:YAG; 4- Cámara de análisis; 5- Fuente de alimentación y control de mando del láser; 6- Argón.

Se emplea argón para tener una mejor resolución en la obtención, debido a un aumento del valor de la relación señal-ruido. Además, no interfiere en las señales de emisión propias de los metales, las líneas principales del argón están comprendidas entre aproximadamente 700 y 850 nm, y elimina las posibles interferencias de las señales propias de los elementos atmosféricos, así como la interacción de estos con la pluma del plasma.

La cámara de análisis presenta la siguiente estructura:

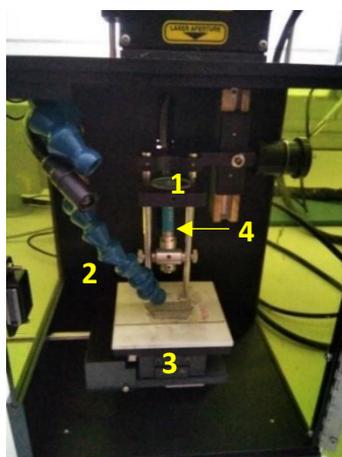


Figura 4 Cámara de análisis

Siendo 1-la lente de focalización, 2-el suministro de argón, 3-portamuestras con el filtro, 4-la fibra óptica.

2.2.1. Láser

Se empleó un láser de Nd:YAG modelo Brilliant Quantel, Ultra CFR, Q-Switched que emite con un tiempo de duración de pulso de 8 ns, una longitud de onda de 1024 nm y una potencia máxima de 30 mJ por pulso. El láser se dispara dentro de la cámara de análisis, tal y como se indica en la Figura 4.

2.2.2. Espectrómetro

Se trata de un espectrómetro Echelle (Andor Mechelle ME5000, 195 mm de longitud focal, F/7, I/Al 5000) que utiliza una rejilla de difracción para producir una gran dispersión en un rango de longitud de onda pequeño en cada orden. Proporciona una alta resolución y un paso de banda grande, se puede hacer muy compacto y está diseñado sin partes móviles. Se puede emplear para aplicaciones de campo.

Previamente se calibra el equipo con una lámpara de argón-mercurio (Ocean Optics, HG-1, líneas de Hg-Ar comprendidas entre 253-922 nm).

2.2.3. Detector

Se utiliza una cámara CCD intensificada (Andor iStar DH734, 1024×1024 píxeles $13,6 \times 13,6 \mu\text{m}^2$ por píxel, 18 mm diámetro del intensificador) acoplada al espectrómetro tal y como se observa en la Imagen 2. La principal ventaja que presenta es la alta velocidad de adquisición de imágenes con amplificación, elimina la mayor parte del fondo continuo no deseado, que por ejemplo puede provenir de la luz de la habitación. [16] Además, se obtienen más píxeles por lo que la resolución en cada nm del espectro es mejor.

Para alinear la fibra con la zona donde se forma el plasma, se empleó un láser de diodos (Andor, HE-OPI-009), con la finalidad de una correcta lectura.

2.3. Software

El software utilizado fue Andor MCD Software v.4.1.0.0 para controlar el detector, los parámetros instrumentales y para la obtención de los espectros.

Para el tratamiento de los espectros se usó Origin Pro 8.0 de Origin Labs junto con Excel 2013.

LIBS++ Software for Spectral Analysis (c) 1999-2014 CNR Applid Laser Spectroscopy Laboratory de la Universidad de Pisa para llevar a cabo la Calibración “libre” (CF-LIBS, siglas en ingles).

2.4. Procedimiento

2.4.1. Optimización de los parámetros

Se emplearon dos filtros para realizar la optimización de los parámetros instrumentales: el tiempo de retrasi y el tiempo de acumulación.

El tiempo de retraso es el tiempo que se tarda en medir desde que se forma el plasma.

El tiempo de medida se debe optimizar porque si se ponen largos tiempos y el elemento de interés deja de emitir en un tiempo corto, la intensidad de la emisión recogida no crecerá en igual medida que el ruido y por lo tanto no convendrá. Si los tiempos son cortos habrá muchos elementos que apenas darán señal por no haberles dado tiempo a emitir.

Para elegir entre un tiempo u otro se emplea la relación señal-ruido (SNR), que se realiza el cálculo para los elementos de interés: silicio (Si), sodio (Na), potasio (K) y argón (Ar).

El procedimiento seguido para la optimización de los parámetros instrumentales es el siguiente: se emplean dos filtros blancos sobre los que se realizan los disparos empleando una energía del pulso del láser de 30 mJ, se varía el tiempo de retraso y el tiempo de medida de acuerdo con la siguiente tabla:

Tabla 1 Tiempos empleados para la optimización

Tiempo de retraso (ns)	Tiempo de medida (ns)
100	1500
300	1500
750	1000
750	1500
750	3000
750	5000
1500	1000
1500	1500
1500	3000
1500	5000

El disparo de los filtros se realiza bajo una atmosfera de argón de alta pureza para que no haya interferencias con el aire y cada espectro es la suma de 20 disparos acumulados.

El objetivo es obtener un espectro cuyas líneas de emisión de los elementos de interés sean lo más finas posibles y tengan el menor ruido posible. Para ello se calcula la relación señal-ruido (SNR) para los elementos de interés dichos anteriormente, seleccionando las siguientes líneas:

Tabla 2 Líneas espectrales para el cálculo de SNR

Elemento	Si	Na	K	Ar
λ (nm)	288,8	589,2 (doblete)	766,2-769,7	763,3-772,6

2.4.2. Análisis de filtros antárticos mediante LIBS utilizando la calibración libre (CF-LIBS)

Con todos los parámetros optimizados y la fibra óptica alineada y calibrado el detector, se realiza la obtención de los espectros de las 3 muestras para su análisis mediante Calibración “libre”. Para cada muestra se obtienen 4 espectros cada uno de 25 disparos acumulados, los disparos se realizando intentando cubrir todo el filtro. El espectro analizado para cada muestra es el promedio de los 4 espectros obtenidos.

En la Imagen 4 se indica el diagrama de flujo de la metodología CF-LIBS empleada para el análisis de los filtros antárticos usando el programa LIBS++. Se dará a continuación una breve explicación de los pasos seguidos.

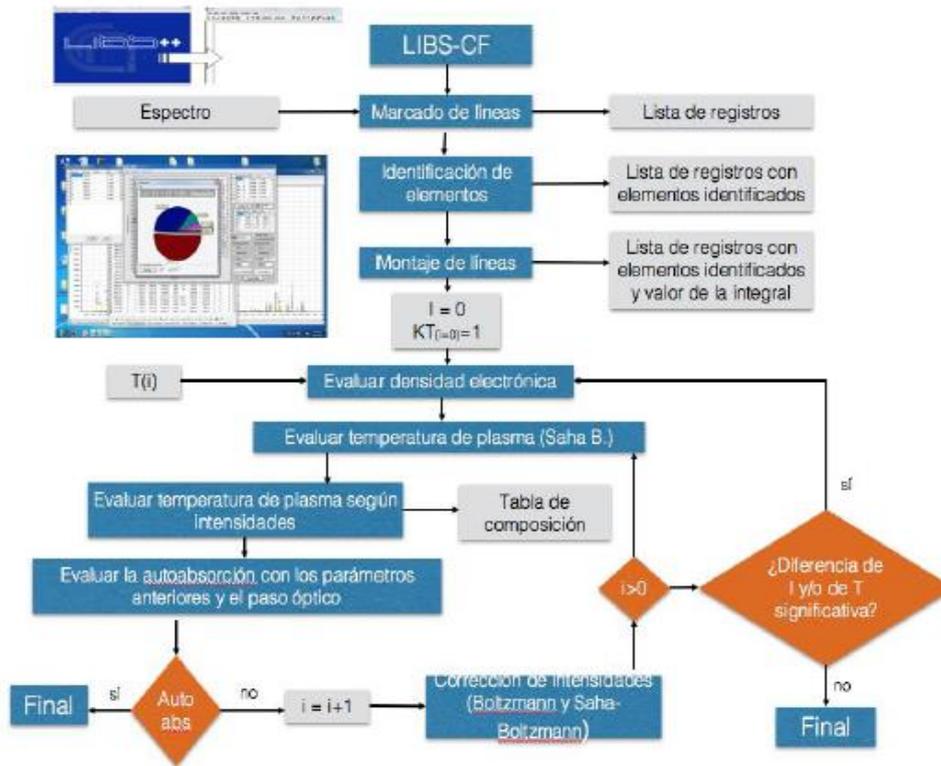


Figura 5 Metodología del análisis CF-LIBS empleando el programa LIBS++ [29]

Identificación de las líneas: se busca identificar el mayor número de elementos posibles. La capacidad de decisión es importante en este apartado, porque las líneas del espectro no coinciden exactamente con las de la base datos y para cada señal hay varios elementos que emiten a longitudes de ondas cercanas. Las líneas se identifican para los siguientes elementos: silicio, calcio, magnesio, potasio, aluminio, oxígeno, hierro e hidrógeno.

Integración de los picos: se realiza para cada línea identificada, se calcula el área de cada uno que posteriormente se utilizará en la representación de Saha-Boltzmann.

Densidad electrónica: se calcula mediante con el programa, se realiza a partir de la anchura de la señal del hidrógeno a 656,3 nm.

Representación de Saha-Boltzmann y cálculo de la temperatura: a partir de las líneas seleccionadas.

Evaluación de las líneas introducidas, de las rectas y la temperatura: se identifican las líneas que provocan puntos que contribuyen a una menor precisión de los cálculos que realiza el programa, y se eliminan.

Composición de la muestra: al tener los valores de temperatura y densidad electrónica, se procede al cálculo de la composición, en porcentaje masa, de los elementos identificados en las muestras.

3. Resultados y discusión

3.1. Optimización de los parámetros instrumentales

En la Imagen 5 se muestran en conjunto los espectros obtenidos de acuerdo a los tiempos de retraso y de medida establecidos en la Tabla 1.

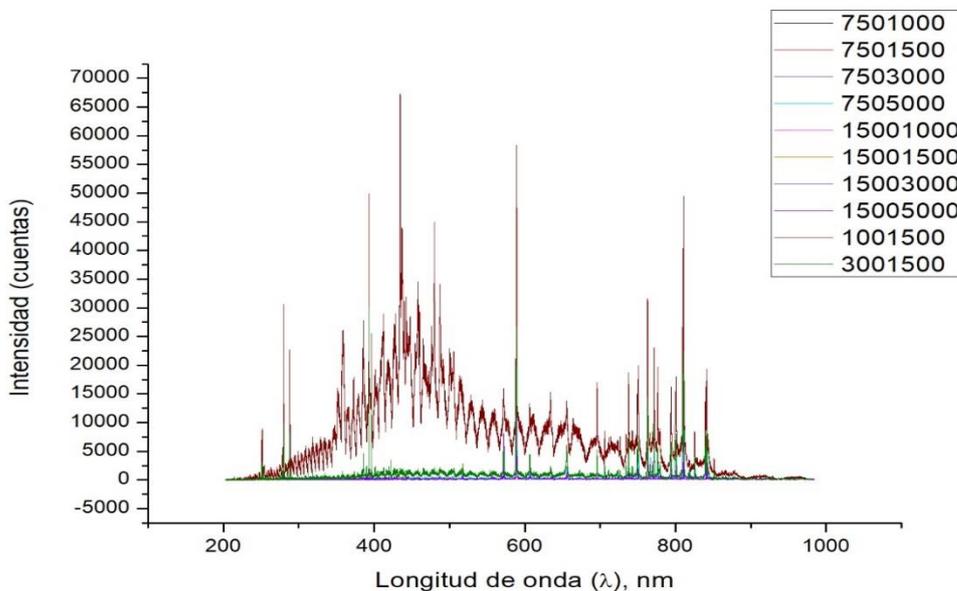


Figura 6 Comparativa espectros a tiempos de retraso y medida indicados en la Tabla 1

Se observa que a tiempos de retraso cortos (100 y 300 ns) el espectro presenta mucho ruido, con una línea base muy elevada, de acuerdo a que se mide en los primeros momentos del plasma, esto es debido a la dependencia temporal en las medidas. Por tanto estos tiempos se rechazan.

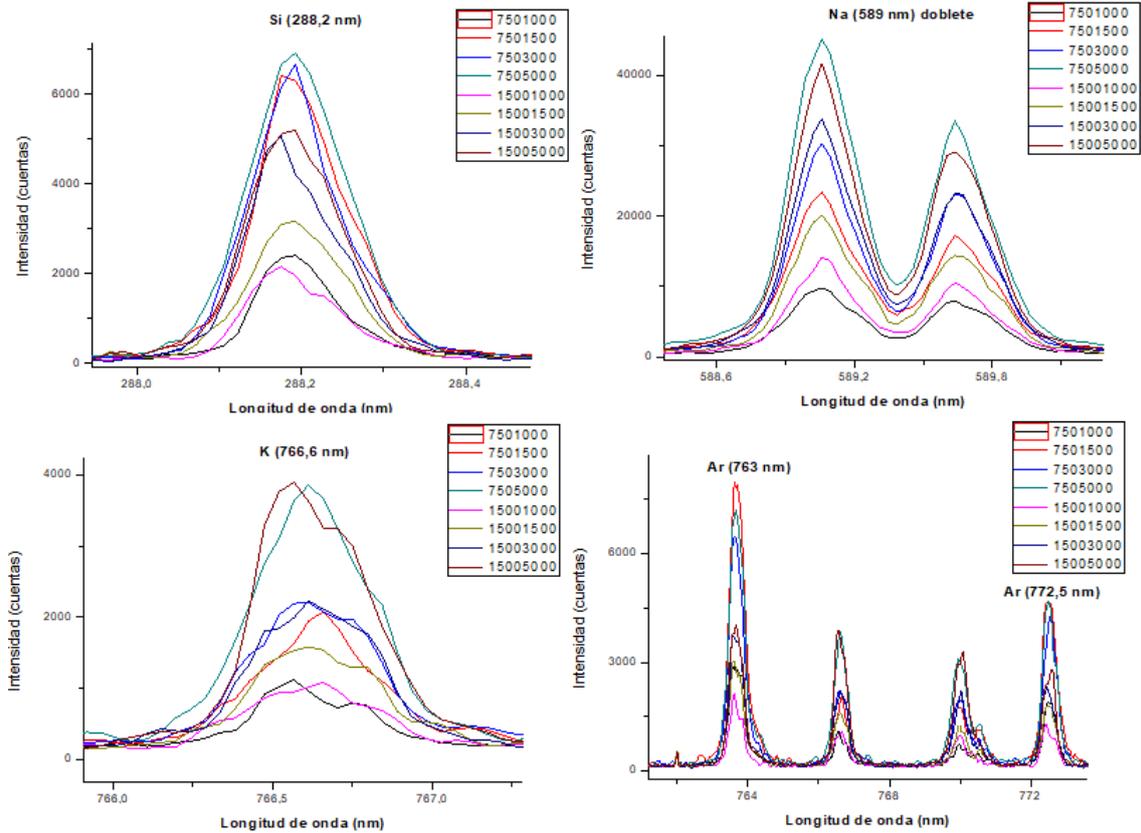


Figura 7 Comparación de las señales a distintos tiempo de los elementos de interés y el argón

En la Figura 7 se indica una comparativa de las señales de los elementos con los que se realiza la optimización. En la siguiente tabla se indica la relación señal-ruido para los tiempos empleados:

Tabla 3 Relación señal-ruido de los elementos de la Tabla 2

Tiempo de retraso- Tiempo de medida (ns)	Líneas Espectrales (nm)					
	Si I (288,2)	Na I (589,05)	Na I (589,6)	K I (766,56)	Ar I (763,6)	Ar I (772,5)
750-1000	29,78	14,52	11,76	4,97	10,83	7,39
750-1500	10,49	12,27	11,31	5,56	17,63	9,68
750-3000	34,51	20,41	15,44	7,46	11,25	9,78
750-5000	36,77	20,93	15,52	9,34	10,95	13,86
1500-1000	14,23	18,16	13,49	4,86	9,91	7,45
1500-1500	12,78	18,94	13,55	7,15	11,03	6,24
1500-3000	39,60	30,17	20,75	6,44	6,92	10,10
1500-5000	17,94	25,33	17,65	15,73	11,55	7,58

Los elementos que interesan en si son Si, Na y K, ya que son los que se esperan que estén presentes en las muestras, en cambio Ar se detecta debido a que las medidas se realizan en atmósfera de argón.

En la Tabla 3 se observa que los tiempos de retraso y de medida de 750 y 1500 nanosegundos, respectivamente, son los que mejores relación señal-ruido presentan, por lo que los análisis de las muestras se realizan usando las siguientes condiciones:

Tabla 4 Condiciones de análisis de las muestras

Tiempo de retraso (ns)	750
Tiempo de medida (ns)	1500
Energía del pulso (mJ)	30
Número de acumulaciones por espectro	25

3.2. Análisis de los filtros antárticos mediante CF-LIBS

El procedimiento seguido para el análisis de los 3 filtros fue descrito previamente en el apartado 3.4.2., se obtuvieron los siguientes resultados en los filtros.

Identificación de las líneas: los elementos identificados en las 3 muestras fueron Ca, Si, Mg, H, Al, Na, K y O. En el **Anexo 3** se indican los espectros obtenidos para las muestras.

Integración de los picos previamente seleccionados.

Representación de Saha-Boltzmann y cálculo de la temperatura: se realiza con las líneas que ofrecen un mejor resultado:

- Muestra 1 y 3: se emplean las líneas de Ca y Mg.
- Muestra 2: se emplean las líneas de Ca.

Se eligen esas líneas para los cálculos ya que son aquellos que presentan rectas con pendientes similares y proporcionan una temperatura adecuada.

Junto con el cálculo de la temperatura, se realiza el cálculo de la densidad electrónica para las tres muestras, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 5 Valores de Temperatura y Densidad electrónica del plasma en las muestras

	Temperatura del plasma	Densidad electrónica en el plasma
Muestra 1	0,95 eV (11013,85 K)	0,89*10 ¹⁷ cm ⁻¹
Muestra 2	0,98 eV (11403,77 K)	0,81*10 ¹⁷ cm ⁻¹
Muestra 3	0,96 eV (11128,74 K)	1,11*10 ¹⁷ cm ⁻¹

Se observa que en las muestras el plasma formado presenta valores similares tanto de temperatura como de densidad electrónica.

Comprobación del Criterio de McWhirter: se emplea la siguiente ecuación

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3 \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad \text{Ec. 10}$$

donde ΔE es la máxima diferencia energética de las líneas seleccionadas, teniendo el valor de 4,43, que se corresponde con la transición de Mg (II) entre 279,6 y 280,3, se emplea el valor de la temperatura en Kelvin.

Empleando una temperatura de 11000 K, ya que las muestras tienen valores de temperatura similares, se obtiene que:

$$N_e \geq 1,46 \times 10^{16}$$

Por tanto, comparándolo con el valor de densidad electrónica obtenida se observa que las muestras cumplen con el criterio de McWhirter.

Composición de las muestras: con los valores de temperatura y densidad electrónica se calcula la composición de las muestras empleando las fórmulas descritas en el apartado de Calibración “Libre”, obteniéndose los resultados en porcentaje, ya que se carece de datos de pesadas de los filtros no es posible expresar los resultados en porcentaje en masa, por tanto se realiza una análisis semicuantitativo.

Tabla 6 Porcentaje masa (%) de los elementos identificados en las muestras

<i>Elementos</i>	<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Muestra 3</i>
<i>Al</i>	0,17%	0,44%	-
<i>Mg</i>	0,19%	0,40%	0,13%
<i>Ca</i>	0,40%	0,97%	1,11%
<i>K</i>	1,01%	4,97%	5,28%
<i>Na</i>	1,26%	2,50%	4,22%
<i>H</i>	2,06%	1,57%	2,42%
<i>Si</i>	28,85%	30,04%	32,72%
<i>O</i>	66,06%	59,11%	54,12%

Se observa que en las muestras 1 y 2 hay un pequeño porcentaje de Al siendo mayor la presencia en la muestra 2, al contrario que en la muestra 3, donde no se detectó aluminio. Los elementos más abundantes fueron O y Si, el Si debe su porcentaje alto debido a la matriz, que es el material de lo que están hechos los filtros. Se observa poca cantidad de los metales ya que no hay fuente importante de contaminación tal y como ocurre en las ciudades; en su mayoría los metales presentes en los filtros provienen de los aerosoles marinos.

4. Conclusiones

A partir de los resultados logrados tanto en la optimización como en el análisis de los filtros, se obtienen las siguientes conclusiones:

- En este trabajo se empleó el sistema LIBS con espectrómetro Echelle, junto con el detector iCCD, con cámara de muestra bajo atmósfera de argón. Los parámetros instrumentales óptimos empleados para llevar a cabo el análisis fueron los siguientes:

Tabla 7 Valores óptimos de los parámetros instrumentales

Energía del pulso	Tiempo de retraso de lectura (delay)	Tiempo de medida	Distancia de la lente a la superficie
30 mJ	750 ns	1500 ns	6 cm

- Se analizaron muestras de filtros antárticos para conocer su composición, identificando los elementos presentes a partir de las líneas de emisión identificadas en los espectros (Anexo 3), siendo identificados los siguientes: aluminio (Al), calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K), sodio (Na), hidrógeno (H), silicio (Si) y oxígeno (O).
- Mediante la Calibración “libre” (CF-LIBS) se obtuvo la composición de las muestras, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 8 Composición de las muestras mediante CF-LIBS

Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Al 0,17%	Al 0,44%	Mg 0,13%
Mg 0,19%	Mg 0,40%	Ca 1,11%
Ca 0,40%	Ca 0,97%	K 19,28%
K 1,01%	K 24,97%	Na 4,22%
Na 1,26%	Na 2,50%	H 2,42%
H 2,06%	H 1,57%	Si 18,72%
Si 28,85%	Si 30,04%	O 54,12%
O 66,06%	O 39,11%	

- Se puede emplear la metodología CF-LIBS para muestras reales de filtros, ya que proporciona información de los elementos presentes (cualitativo) y de la composición que presentan (cuantitativo). Este método puede llegar a ser una alternativa o complementar a los análisis mediante ICP-MS, ya que permite realizar análisis rápidos e ‘in situ’.

5. Bibliografía

1. J.H. Mauldin, Luz, láser y óptica, McGraw-Hill, Madrid, 1992.
2. D.A. Cremers y L.J. Radziemski; *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*; John Wiley and sons Ltd, Chichester, UK, 2006.
3. X. Hou, B. T. Jones; *Field instrumentation in atomic spectroscopy*; Microchem J., 2000, 66, 115
4. J.A. Aguilera, C. Aragon, F. Peñalba; *Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis*; Appl. Surf. Sci. 127-129, 309-314, 1998.
5. A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter; *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy fundamentals and applications*; Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
6. Z.A. Arp, D.A. Cremers, R.C. Wiens, D.M. Wayne, B. Sallé, S. Maurice; *Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure: preliminary study for a Venus misión*; Appl. Spectrosc. 59(2004) 987–989
7. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, F. Fabbri, G. Ori, L. Mariangeli, A. Baliva, 2004, 52, 117.
8. V. Lazic, I. Rauschenbach, S. Jovicevic, E. K. Jessberger, R. Fantoni, M. Di Fino; *Laser induced breakdown spectroscopy of soils, rocks and ice at subzero temperatures in simulated martian conditions*; Spectrochim. Acta Part B., 2007, 62, 1546.
9. S.M. Clegg; E. Sklute; Dyar, M.D.; Barefield, J.E.; Wiens R.C; *Multivariate Analysis of Remote LIBS Spectra Using Partial Least Squares, Principal Component Analysis, and Related Techniques*; Spectrochim. Acta, Part B. 2009, 64, 79–88.
10. R. J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, J. M. Anzano; *Quantitative analysis of oxide materials by laser-induced breakdown spectroscopy with argon as an internal standard*; Spectrochim. Acta, Part B. 2013, 82, 65 – 70.
11. E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi; *Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art*; Spectrochim. Acta, Part B. 2010, 65, 1–14.

12. B. Praher, V. Palleschi, R. Viskup, J. Heitz, J. D. Pedarnig; *Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials*; Spectrochim. Acta, Part B. 2010, 65, 671–679.
13. K. Herrera, E. Tognoni, B. W. Smith, N. Omenetto, J. D. Winefordner; *Semiquantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations*; J. Anal. At. Spectrom. 2009, 24, 413–425.
14. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch; *Principios de análisis instrumental*; Sexta Edición.; Cervantes, S., Eds.; Cengage Learning: México, D.F.; 2008, 164-215.
15. P. K. Diwakar; *Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Aerosols*; S. Musazzi, U. Perini, Eds: *In Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications, Springer Series in Optical Sciences 182*; Springer, 2014, 227-255.
16. Musazzi, S.; Perini, U. S. Musazzi, U. Perini, Eds: *In Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications, Springer Series in Optical Sciences 182*; Springer, 2014; 61-86.
17. D. A. Cremers, Fang-Yu Yueh, Jagdish P. Singh, Hansheng Zhang; *Laser-induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis*; Encyclopedia of Analytical Chemistry; 2012.
18. Kihong Park, Gangman Cho, Ji-hyun Kwak; *Development of an Aerosol Focusing-Laser Induced Breakdown Spectroscopy (Aerosol Focusing-LIBS) for Determination of Fine and Ultrafine Metal Aerosols*; Aerosol Science and Technology, 43:375-386, 2009.
19. A. Anabitarte, A. Cobo, J. M. Lopez-Higuera; *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges*; International Scholarly Research Network; vol 2012.
20. S. Fuzzi, U. Baltensperger, K. Carslaw, S. Decesari, H. Denier van der Gon, M. C. Facchini, D. Fowler, I. Koren, B. Langford, U. Lohmann, E. Nemitz, S. Pandis, I. Riipinen, Y. Rudich, M. Schaap, J. G. Slowik, D. V. Spracklen, E. Vignati, M. Wild, M. Williams, and S. Gilardoni; *Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs*; Atmos. Chem. Phys., 15, 8217-8299, 2015.
21. G. Gallou, J. B. Sirven, C. Dutouquet, O. Le Bihan & E. Frejafon (2011); *Aerosols Analysis by LIBS for Monitoring of Air Pollution by Industrial Sources*; Aerosol Science and Technology, 45:8, 918-926.

22. David A. Cremers, Andrew K. Knight; *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*; Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2006.
23. U. Panne, R.E. Neuhauser, M. Theisen, H. Fink, R. Niessner; *Analysis of heavy metal aerosols on filters by laser-induced plasma spectroscopy*; Spectrochimica Acta Part B 56, 839-850, 2001.
24. Sarah C. Jantzi, Vincent Motto-Ros, Florian Trichard, Yuri Markushin, Noureddine Melikechi, Alessandro De Giacomo; *Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy*; Spectrochimica Acta Part B 115, 52-63, 2016.
25. Andrés Cruz Conesa; *Caracterización de suelos de la Antártida mediante espectroscopía de plasmas inducidos por láser*; Trabajo Final de Grado, Universidad de Zaragoza, 2018.
26. Daniel Paulés Ferrer; *Aplicación de espectrometría de descomposición inducida por láser (LIBS) para la caracterización de muestras complejas*; Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2018.
27. V.K. Unnikrishnan, K. Alti, V. B. Kartha, C. Santhosh, G. P. Gupta, B. M. Suri; *Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions*; Pranama – J. of Physics 74, 983-993, 2010.
28. A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Ratelli, A. Salvetti, E. Tognoni; *New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy*; Appl. Spectrosc; 53, 960-964, 1999.
29. J. Anzano Lacarte, R.J. Lasheras, C. Bello-Gálvez; *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): an emergence technique in the analytical chemistry*; Scientific Journal from the Experimental Faculty of Sciences, at the Universidad del Zulia Vol. 18, N° 3, 2010, 179-187.

6. Anexos

Anexo 1. Isla Decepción

Isla Decepción, se encuentra localizada en las Islas Sheatland del Sur en la Antártida.

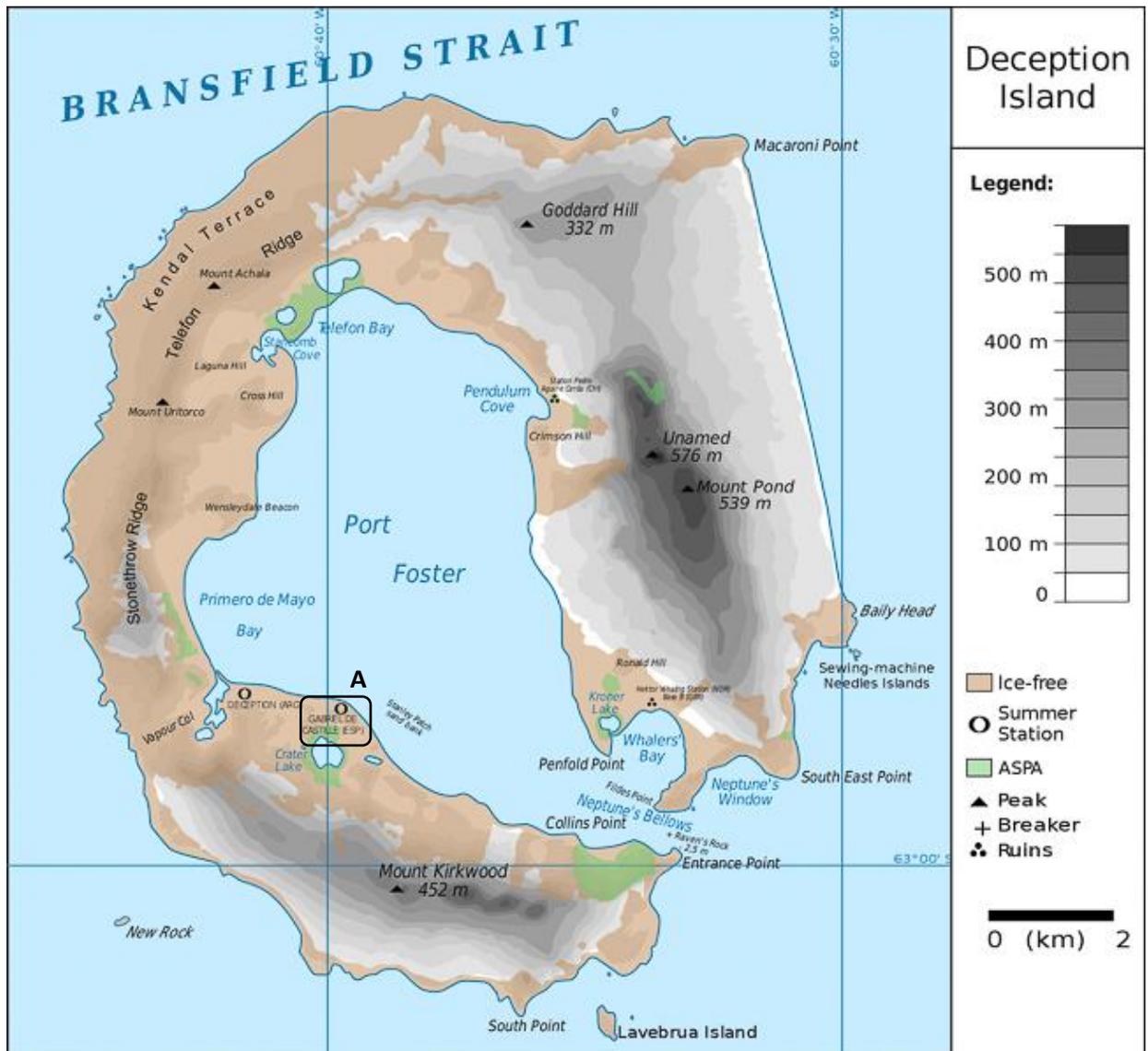


Figura 8 Isla Decepción, A: Base Gabriel de Castilla (España). Fuente: Wikimedia

Muestras recogidos en la Base Gabriel de Castilla, los filtros empleados en este trabajo se indican en la imagen:



Figura 9 Muestras provenientes de la Antártida

Anexo 2. Cálculo de la relación señal-ruido (SNR)

La relación señal-ruido se calcula empleando la siguiente expresión:

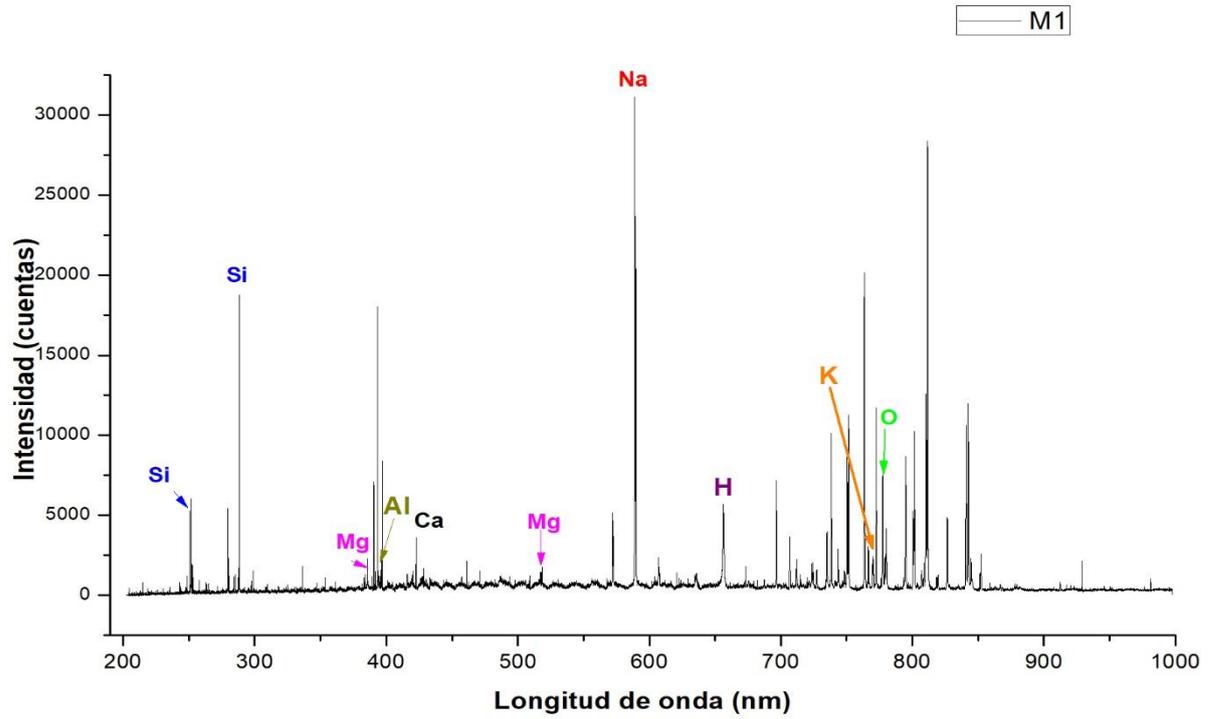
$$SNR = \frac{\text{señal pico}}{\text{ruido promedio}}$$

Para ello se emplea las alturas de las señales. El ruido promedio se calcula de la siguiente manera:

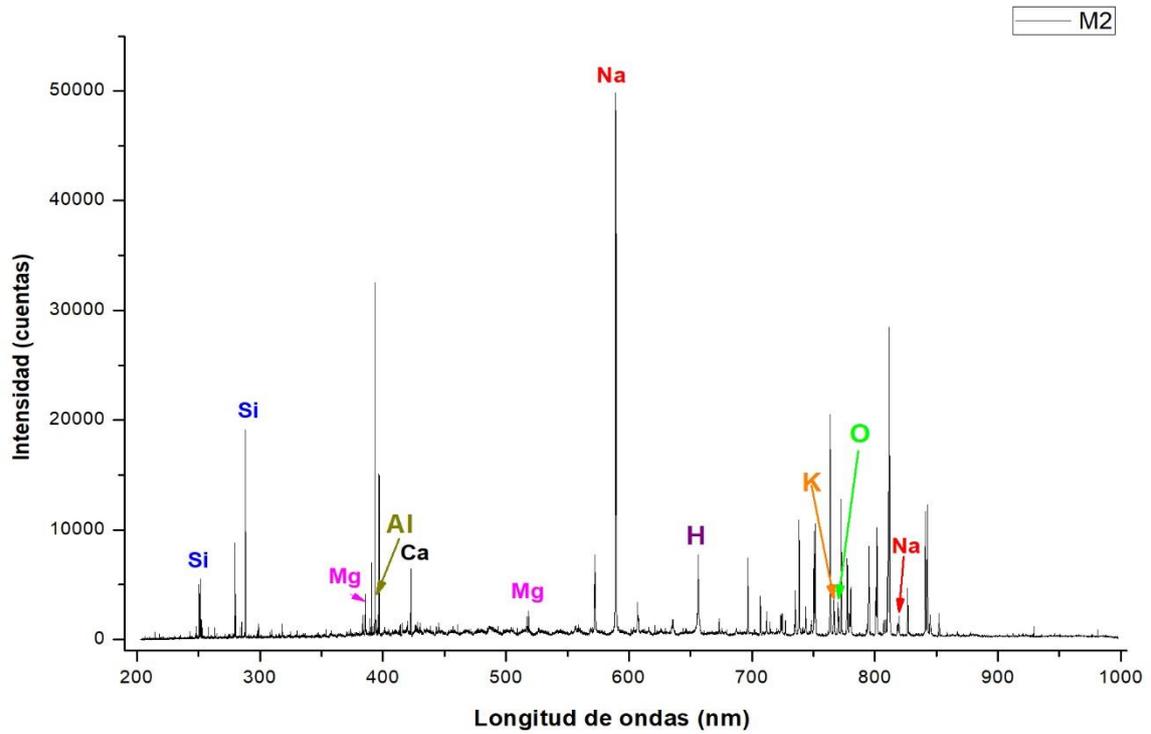
$$\text{Ruido promedio} = \frac{\text{ruido a la izquierda} + \text{ruido a la derecha}}{2}$$

Anexo 3. Espectros de las muestras

Espectro muestra 1



Espectro Muestra 2



Espectro Muestra 3

