

MEDICIÓN DE CONCENTRACIONES DE TRAZAS DE ELEMENTOS EN LÍQUIDOS

C. D'Angelo, G. Bertuccelli.

Instituto de Física Arroyo Seco, Facultad Ciencias Exactas.
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, (7000) - Tandil, Pcia de Bs. Aires.
cdangelo@ifas.exa.unicen.edu.ar

Resumen

Como resultado de la implementación de la técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) para la detección de contaminantes en líquidos, se presentan los resultados de mediciones de pequeñas concentraciones de Mg y de Ca en muestras patrones y de agua mineral comercial a través de dos métodos propuestos que no necesitan de curvas de calibración. Para ello se trabaja con la determinación de parámetros típicos del plasma como son temperatura y densidad electrónicas en condiciones de ETL (Equilibrio Termodinámico Local).

Abstract

In this paper, as a finding of the recently implemented LIBS technique (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) in liquids, we present the results of Ca and Mg low concentration measurements. The experiments were made on reference water samples and mineral drinking water specimens. The trace calculations were performed through two proposed methods without the need of calibration curves. For that reason, typical plasma parameters like temperature and electronic density were determined assuming the plasma is in LTE (Local Thermodynamic Equilibrium).

Introducción

En este trabajo se ha implementado un sistema experimental para la detección y cuantificación de trazas de elementos en medios líquidos, sólidos y gaseosos, que se basa en una técnica muy versátil llamada LIBS ("Laser Induced Breakdown Spectroscopy"). La técnica ha sido usada extensamente en los últimos años y se han obtenido límites de detección del orden de algunas partes por millón para especies atómicas^[1-3].

Esencialmente se trata de enfocar radiación láser dentro o en la superficie del medio en estudio, provocando una chispa, es decir una ruptura dieléctrica originada por el fuerte campo eléctrico del pulso láser, que da información respecto de los componentes del medio en cuestión, esto es monitoreando las longitudes de onda de las especies emisoras (iones, átomos neutros y moléculas simples).

Los antecedentes en el tema son muy vastos y variados. Se han realizado una cantidad no despreciable de trabajos a fin de caracterizar estos plasmas producidos por láser, en particular en medios acuosos. Muchos de esos trabajos son de índole experimental^[1,2,5] si bien existen trabajos teóricos dedicados a evaluar resultados experimentales^[6].

En este trabajo se realizaron experiencias típicas de la técnica LIBS con una disposición experimental enfocando el láser en la superficie libre de un líquido. A partir de ese esquema se realizaron los procedimientos de detección y cuantificación de concentraciones de trazas en una muestra de agua mineral comercial.

El monitoreo de la luz producida por el plasma evidenció que la técnica es muy sensible para la detección de pequeñas concentraciones de elementos, si bien la cuantificación de los mismos no es tan inmediata.

Para la cuantificación de trazas se propusieron dos métodos:

- Por un lado se implementó un método de comparación con una muestra patrón de un determinado y único elemento, con el fin de proponer un proceso de cuantificación que aprovecha datos espectroscópicos y parámetros que hacen a la física del plasma formado en condiciones de Equilibrio Termodinámico Local (ETL).

- Como alternativa se implementó un método de cuantificación en donde se supone que la totalidad de los electrones libres presentes en el plasma pertenecen al elemento a medir. Partiendo de esta hipótesis es posible hallar en una forma bastante directa un valor preliminar de la concentración.

Ambos métodos tienen la gran ventaja de no utilizar curvas de calibración. Para el estudio de los datos espectroscópicos y demás parámetros del plasma, se realizó primeramente un pormenorizado análisis del mismo para utilizar luego estos datos en los procedimientos de cuantificación de los elementos traza que componen la muestra.

Los resultados obtenidos con estos procedimientos resultaron muy satisfactorios, en particular para cuantificar trazas en líquidos que no son manipulables.

Experimental

En la Figura 1 se presenta un esquema del equipo experimental utilizado. Los pulsos de un láser de Nd-YAG (600mJ, 1-10 Hz; $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$) atenuados por un dispositivo óptico, son enfocados sobre la superficie libre de una muestra de agua. La energía y la frecuencia de repetición son ajustados de manera de obtener una buena reproducibilidad de la señal y permitir la relajación del sistema entre dos pulsos sucesivos (típicamente: 50-70 mJ por pulso, 2 Hz).

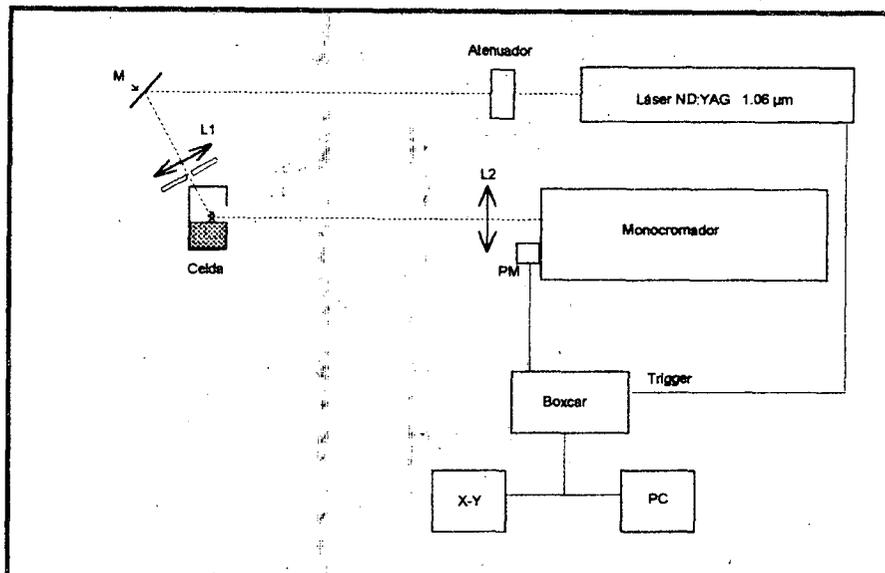


Figura 1. - Esquema experimental

La luz emitida por el plasma es recolectada por la lente L2 y enfocada en la rendija de entrada del monocromador. El fotomultiplicador PM convierte la señal luminosa a una señal eléctrica y es enviada al Boxcar. En el Boxcar la señal es procesada, lográndose una óptima ganancia de la relación señal-ruido, y posibilitando además el hecho de analizar la evolución temporal de la señal, luego de un número determinado de repeticiones de la misma. Finalmente esta señal procesada por el Boxcar es enviada a un registrador X-Y o almacenada como archivo ASCII en una PC, para poder ser luego analizada.

Procedimiento general de medición

Los espectros de la chispa inducida por el láser, muestran una evolución temporal con duración de varios μ s después de terminado el pulso láser (que dura aproximadamente unos 7 ns). En los primeros instantes,

estos espectros están caracterizados por señales originadas por una intensa emisión de continuo, dada por el "Bremsstrahlung". Después de aproximadamente 500 ns, la señal de la línea se separa de la señal del continuo, siendo esta la zona propicia para comenzar a hacer los registros. En la Figura 2 se muestra un espectro temporal de la línea 3933.7 Å del Ca II y un registro del continuo cercano a 3930 Å.

El procedimiento llevado a cabo para registrar una medición, consiste en seleccionar una longitud de onda característica del elemento estudiado, en la región comprendida entre los 3000 y los 6000 Å, y hacer una medición temporal. Este tipo de registro comprende una observación de la intensidad de la señal en función del tiempo. En este caso el Boxcar necesita analizar señales repetitivas de emisión proveniente del plasma pulsado. El rango de tiempo registrado fue variando según las necesidades del parámetro a analizar.

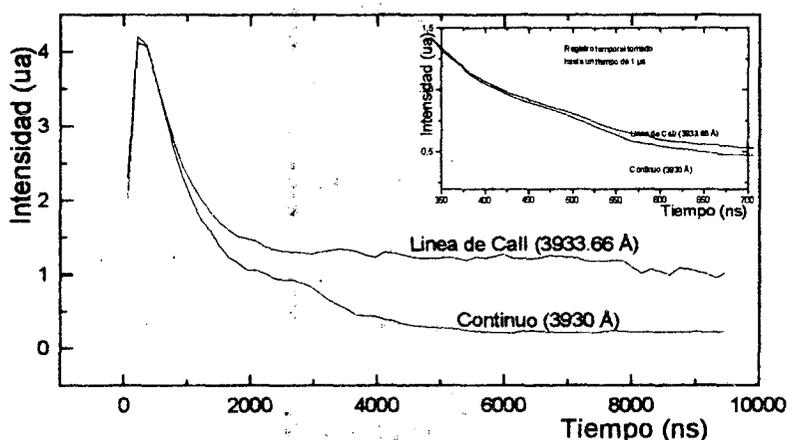


Figura 2. Registro temporal de una línea de Ca II (3933,7 Å) y su continuo cercano (3930 Å).

Para la medición de concentraciones, el rango temporal considerado en los registros estuvo entre los 1000 y 5000 ns, la intensidad de la transición considerada se tomó como la señal neta que resulta de hacer la diferencia entre el registro temporal de la línea y la señal temporal del continuo cercano a la misma.

Análisis de datos

En la determinación de los parámetros de temperatura y densidad electrónica del plasma se debe suponer que el mismo debe ser ópticamente delgado y que se encuentre en equilibrio termodinámico local (ETL). Con estas condiciones es posible expresar la intensidad de una transición entre dos niveles de energía E_k y E_i está dada por,

$$I_{ki} = C \frac{A_{ki} g_k}{\lambda_{ki} U(T) n_k} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (\text{ec. 1})$$

Donde λ_{ki} es la longitud de onda de la transición, A_{ki} es la probabilidad de transición, g_k es el peso estadístico del nivel superior, n_k la población del mismo y C una constante. $U(T)$ es la función partición de la especie que emite y se define como:

$$U(T) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (\text{ec. 2})$$

Tomando logaritmo en la ec. (1) se obtiene,

$$\ln I' = -\frac{1}{kT} E_k + \ln\left(C \frac{n_k}{U(T)}\right) \quad (\text{ec. 3})$$

en donde
$$I' = \frac{\lambda_{ki} I_k}{A_{ki} g_k}$$

es posible representar $\ln I'$ en función de E_k , esto es una ecuación lineal donde la pendiente precisamente es $-1/kT$, mientras que la ordenada al origen da información acerca de la concentración del elemento en su correspondiente estado de ionización.

Este método de cálculo de la temperatura, que se conoce como "diagrama de Boltzmann", permite trabajar con líneas de un elemento en un estado de ionización o con relación de intensidades entre líneas de dos estados de ionización de un mismo elemento o con intensidades de líneas de distintos elementos. En la Figura 3 se muestra el diagrama de Boltzmann obtenido con líneas del Ca II con relación a una línea del Ca I. Las temperaturas obtenidas para los distintos tiempos se grafican en la figura 4.

Para el cálculo de la densidad electrónica n_e se implementaron dos métodos. En el primero de ellos la densidad electrónica se infiere del ancho Stark de una línea que resulta en un perfil Lorentziano, usando para ello datos tabulados⁽⁷⁾.

En el segundo método se hizo uso de la ecuación de Saha-Boltzmann (ec. 4),

$$n_e = \frac{I'_Z}{I'_{Z-1}} 6.040029 \times 10^{21} (kT)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_k^Z - E_k^{Z-1} + \chi_{Z-1}}{kT}\right] \quad (\text{ec. 4})$$

con Z se indica el grado de ionización del elemento, en cuyo caso si $Z=1$ se refiere al elemento en el estado neutro; χ_{Z-1} es la energía de ionización.

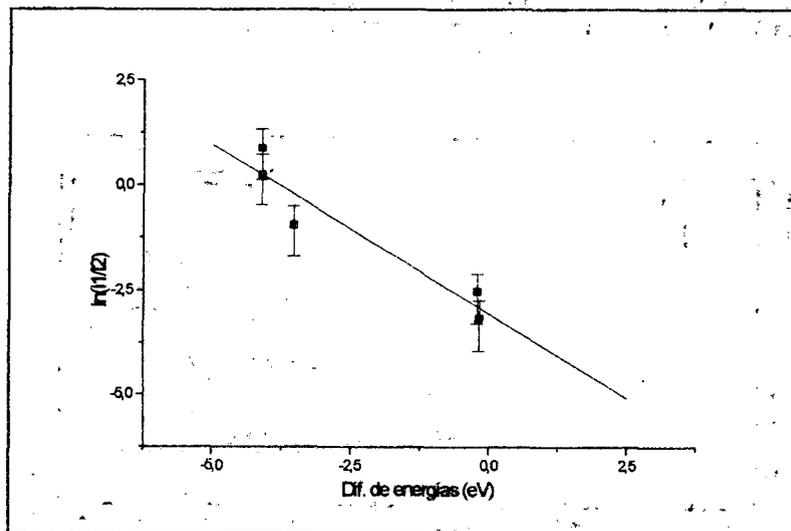


Figura 3.- Diagrama de Boltzmann para $t = 4000$ ns con líneas del Ca

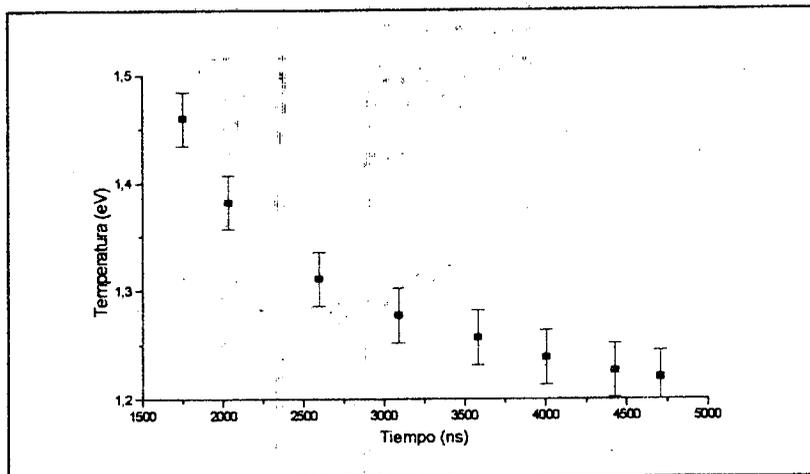


Figura 4. Gráfico de la evolución temporal de la temperatura del plasma.

Medición de concentraciones

Suponiendo que la totalidad de los electrones libres pertenecen al elemento a analizar es posible llegar a expresar la concentración del elemento en estudio por la ecuación:

$$n = \frac{n_e}{1 + 2S_{32}} \left[\frac{1}{S_{21}} + S_{32} + 1 \right] \quad (\text{ec.5})$$

en donde,

$$S_{32} = \frac{n_{III}}{n_{II}} \quad \text{y} \quad S_{21} = \frac{n_{II}}{n_I}$$

que se pueden calcular desde las ecuaciones de Saha. Se ha supuesto que el elemento se encuentra solo en los estados neutros (con concentración n_I), una vez y dos veces ionizados (n_{II} y n_{III} , respectivamente).

A partir de la medición de los parámetros del plasma en una muestra con concentración patrón, es posible llegar a la medición de concentraciones en una muestra incógnita con cualquier otro elemento. La muestra resultante vendrá dada por:

$$n_k^x = \frac{I_{k,l}^x U^{x,k}}{I_{l,m}^p U^{p,i}} n_i^p \exp \left(- \frac{E_j^p - E_j^x}{kT} \right) \quad (\text{ec. 6})$$

n_k^x : concentración del elemento a analizar en la muestra incógnita en el estado de ionización k .

n_i^p : concentración del elemento referencia en la muestra patrón en el estado de ionización i .

$I_{k,l}^x$: intensidad I de emisión del elemento a analizar en la muestra incógnita, correspondiente a la línea l y en el estado de ionización k .

$I_{l,m}^p$: intensidad I de emisión del elemento referencia en la muestra patrón, correspondiente a la línea m y en el estado de ionización i .

$U^{x,k}$: función partición del elemento incógnita en el estado de ionización k .

$U^{p,i}$: función partición del elemento patrón en el estado de ionización i .

E_j^p : energía del nivel superior del elemento patrón correspondiente a la transición de la línea m .

E_j^x : energía del nivel superior del elemento incógnita correspondiente a la transición de la línea l .

en donde, para las concentraciones patrones se debe tener en cuenta el grado de ionización de la línea correspondiente:

Para elementos neutros

$$n_I^p = \frac{n^p}{1 + S_{21}^p (1 + S_{32}^p)}$$

Para elementos una vez ionizados

$$n_{II}^p = \frac{n^p}{\sqrt{S_{21}^p} + 1 + S_{32}^p}$$

La concentración final en función de las concentraciones de los distintos grados de ionización vendrá expresada por:

- en función del elemento patrón en el estado neutro

$$n^x = n_1^x (1 + S_{21}^x (1 + S_{32}^x))$$

- en función del elemento patrón una vez ionizado

$$n^x = n_2^x \left(\sqrt{S_{21}^x} + 1 + S_{32}^x \right)$$

Resultados

Método a)

Los resultados obtenidos para el cálculo de concentraciones de Ca y Mg se detallan en la tabla 1. Aquí se usó como incógnita agua mineral comercial, mientras que el patrón fue el de Ca (40 ppm).

Tabla 1.- Concentraciones de Ca y Mg calculadas para una muestra de agua mineral comercial.

Tiempo (ns)	Concentración de Ca en muestra de agua mineral a partir de $\lambda=3933.66 \text{ \AA}$ (Ca II)	Concentración de Mg en muestra de agua mineral a partir de $\lambda=2795.53 \text{ \AA}$ (Mg II)	Concentración de Mg en muestra de agua mineral a partir de $\lambda=2852.13 \text{ \AA}$ (Mg I)
2000	20 (± 6) ppm	17 (± 6) ppm	20 (± 6) ppm
3000	23 (± 6) ppm	16 (± 6) ppm	17 (± 6) ppm
4000	22 (± 6) ppm	15 (± 6) ppm	15 (± 6) ppm
5000	22 (± 6) ppm	15 (± 6) ppm	14 (± 6) ppm

Método b)

En mediciones de concentraciones patrones de Ca y Mg (de 40 y 41 ppm respectivamente) se obtuvieron los siguientes resultados:

- Para el Ca, con una $\langle n_e \rangle = 5.3 (\pm 1) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $\langle kT \rangle = 1.28 \text{ eV}$, una concentración de 30 (± 10) ppm.

- Para el Mg, con una $\langle n_e \rangle = 1.5 (\pm 0.1) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y $\langle kT \rangle = 1.28 \text{ eV}$, una concentración de 63 (± 10) ppm.

Tanto los valores de kT como los de n_e fueron promediados.

Conclusiones

Si bien la técnica LIBS resulta muy sensible a la detección de trazas de elementos atómicos, la cuantificación de los mismos no es demasiado inmediata si uno no quiere recurrir a curvas de calibración.

Bajo la suposición de ETL y de plasma ópticamente delgado puede calcularse la temperatura del plasma en función del tiempo por medio del Plot de Boltzmann. Seleccionando un tiempo determinado de trabajo, de manera que uno asegure las condiciones mencionadas puede usarse la temperatura calculada y medir concentraciones.

En este trabajo se preparó una muestra con agua bidestilada a la que se agregaba una concentración conocida de un determinado y único elemento, Ca o Mg. Realizada la experiencia sobre esas muestras, los registros de las transiciones obtenidas, sirvieron para extraer datos físicos del plasma formado, es decir se determinó la temperatura del plasma y densidad electrónica. Con esos datos y manteniendo las condiciones experimentales, geometría, volumen de la muestra e incluida la energía del pulso láser, se realizaron las medidas sobre una muestra que consideramos incógnita, en este caso de agua mineral comercial.

Los resultados obtenidos de este método fueron satisfactorios, si bien las concentraciones de los elementos estudiados resultaron con mayor error que los hallados con método previo con curvas de calibración; se puede ver que las imprecisiones del análisis provienen

principalmente de los errores de los valores de las probabilidades de transición, extraídas de las tablas del NIST [8]. Los valores tabulados para el Mg y Ca figuran allí rotulados con la letra C, eso significa que las A_{ij} pueden tener errores del 25%. Hay que destacar que el solo hecho de esa imprecisión implicaría un error final en el cálculo de la concentración del 50%. A este hecho atribuímos que los resultados para concentraciones de Ca dieran más aproximados que las de Mg.

Del estudio de las distribución de concentraciones dentro de los distintos grados de ionización se pudo ver que la mayor proporción de densidad de los elementos corresponde a los que están una vez ionizados.

De este tipo de estudios se propone como método de análisis un método alternativo que consiste en dopar a la muestra bajo análisis, con una concentración conocida de un elemento patrón. En este caso se podría trabajar con una sola densidad electrónica, lo cual minimizaría los errores del análisis. Los registros de transiciones del patrón también servirían para determinar la temperatura del plasma. Esto permitiría cuantificar la presencia de los elementos restantes utilizando una única muestra.

Referencias:

[1]-Leon J. Radziemski, David A. Cremers, *Laser-Induced Plasmas and Applications*, ed. Dekker N.Y. (1989)
 [2]- David A. Cremers, Leon J. Radziemski, Thomas R. Loree, *Applied Spectrosc.* **38**, 721 (1984)
 [3]- David A. Cremers, *Applied Spectrosc.* **41**, 572 (1987)
 [4]- J. R. Wachter, D. Cremers, *Applied Spectrosc.* **41**, 1042 (1987)
 [5]- G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, E. Tognoni, *Applied Spectrosc.* (1997)
 [6]- P. Kennedy, D. X. Hammer, B. A. Rockwell, *Prog. Quant. Electr.* **21**, 155 (1997).
 [7]- H. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company, USA, 1964.
 [8]- NIST Atomic Energy Levels Data Center, *NIST Database for Atomic Spectroscopy*. National Institute of Standards and Technology (1995).