

ANÁLISIS DE CARBONES POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LASER (LIBS) Y PLASMA GENERADO POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (LA-ICP-AES)

B. H. Ortiz, F. Blanco, D. Padilla, R. Cabanzo, E. Mejía-OSPINO, O. Aya-Ramírez*
*Laboratorio de Espectroscopia Atómico Molecular (LEAM),
Escuela de Física, Universidad Industrial de Santander- Bucaramanga, Colombia*
(Recibido 09 de Sep.2005; Aceptado 20 de Jun. 2006; Publicado 20 de Nov. 2006)

RESUMEN

En este trabajo se implementa un montaje experimental que permite usar la ablación láser (LA) como método de muestreo directo para observación espectroscópica inmediata de materiales sólidos: Plasma generado sobre la superficie de la muestra durante el proceso de ablación: "Espectroscopía de Plasma Generado por Láser" (LIBS). Así como el transporte del material extraído hacia la antorcha de un sistema ICP: "Ablación Láser para Plasma generado por Acoplamiento Inductivo y Observación por Espectroscopía de Emisión Atómica" (LA-ICP-AES). Se desarrollaron dos procedimientos para obtener muestras con superficie uniforme que garantice la repetibilidad del muestreo: Pastillas de polvo de carbón y corte mecánico de fragmentos de este. Se construye una cámara de ablación láser que permite la irradiación sobre diferentes puntos de las muestras al desplazarse longitudinalmente y rotar. Se añaden puntos para circulación de gas y ventanas de cuarzo. Se preparan curvas de calibración para Mg, Si, Al, Ti, Ca, Sr, Na y K por diluciones sucesivas del estándar certificado NIST SRM 1633b (ceniza volátil). El espectro LIBS es adquirido por la acumulación de la señal espectral de varios impactos láser. En el siguiente experimento, los espectros LIBS y LA-ICP-AES son obtenidos simultáneamente al bombardear las muestras por 2 segundos (señal LIBS); e inmediata exposición secuencial hasta adquirir 17 espectros ICP.

Palabras claves: espectroscopia, plasma, ablacion laser.

ABSTRACT

In this work experimental assembly that allow to use Laser Ablation (LA) as method to direct sampling of solid materials and immediate spectroscopical observation are implemented: plasma generated over the sample during ablation process: "Laser Induced Breakdown Spectroscopy" (LIBS). Also transporting the sampled material to an ICP torch and subsequent spectral observation: "Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy" (LA-ICP-AES). We develop two procedures to obtain homogeneous sample surface, which guarantees sampling repeatability: pressed pellets of coal powder and mechanical cutting of fragments of coal. Also we built a laser ablation chamber that allow to rotate and longitudinal drive to irradiate over different points of the samples. Three quartz windows and points to circulate carrier gas were added to the chamber. Calibration curves for Mg, Si, Al, Ti, Ca, Sr, Na and K were obtained employing standard preparation by successive dilution of certified NIST SRM 1633b standard (fly ash). LIBS spectrum are acquired by the accumulation of spectral signal of many laser impacts. On next experiment LIBS and LA-ICP-AES spectrum are obtained simultaneously by targeting samples for 2 seconds and register signal LIBS signal and ICP signal over sequential exposure up to 17 ICP frames.

Key words: Spectroscopy, plasma, Laser Ablation

1. Introducción

La metodología LIBS ha sido reconocida como una de las técnicas analíticas más convenientes y eficientes para el análisis de elementos a nivel de trazas en muestras sólidas, líquidas y gaseosas. En LIBS un láser de potencia moderada es usado para generar un plasma sobre la superficie de un sólido en contacto con un gas amortiguador o con el ambiente (aire). En los últimos años se ha demostrado la potencialidad de LIBS para el análisis elemental de diversos materiales sólidos conductores, no conductores, líquidos y gases. Debido a la observación directa de la emisión emitida por el plasma generado por el láser sobre la muestra, la técnica LIBS no requiere procesos de pre-tratamiento como la digestión y dilución, que pueden introducir contaminantes y desmejorar la calidad del análisis. La no necesidad de dilución en LIBS, hace posible el análisis de materiales cerámicos, superconductores y recubrimientos. Por otro lado, LIBS se considera una técnica no-destructiva debido a las cantidades tan pequeñas que son extraídas (μg) para la formación del plasma [1]. La radiación emitida por el plasma inducido por el láser sobre superficie de un sólido puede ser analizada espacial y temporalmente para determinar las especies químicas y sus concentraciones. El análisis espacial de una muestra utilizando LIBS puede permitirnos obtener información de la topografía superficial a niveles de resolución del orden de los μm . Por otro lado, en muestra formadas por multi-capas, la técnica LIBS puede permitir extraer información relevante de cada una de las diferentes capas de que está formada la muestra (perfilamiento por capas)[1-3]. La capacidad del LIBS para realizar análisis elemental ha sido demostrada en numerosos campos: metalurgia, minería, ambiental, arte, arqueología, farmacéutica, etc. LIBS también ha sido utilizado para volatilizar la muestra (ablación láser) e introducirla en otra fuente de excitación para su análisis. La técnica de análisis químico más utilizada en unión con LIBS es la espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente como fuente de excitación. Este procedimiento en su forma convencional requiere procesamiento químico y disolución de las muestras, lo cual puede introducir factores de contaminación que limitan la calidad del análisis. En los últimos años se ha desarrollado la ablación láser como procedimiento muy apropiado para la introducción directa de la muestra en fase sólida en el plasma ICP (LA-ICP-AES) solucionando los problemas de contaminación y procesamiento químico [1-2]. En este trabajo se presenta el montaje e implementación de las técnicas LIBS y LA-ICP-AES y los primeros resultados analíticos en forma simultánea sobre muestras de carbones colombianos [4-8].

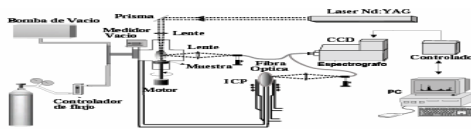


Fig. 1. Montaje Experimental

Parte Experimental

Los análisis se han realizado sobre muestras de carbón pulverizado y compactado en forma de pastillas. Las pastillas se obtienen por medio de un troquel de material lo suficientemente duro y liso para que al ser aplicada una presión del aproximadamente 7000lbs/in^2 por un tiempo de 10 minutos compacte el carbón pulverizado (la fracción que pasa por un tamiz de $56\mu\text{m}$) en un

disco de dimensiones uniformes de manera repetitiva. Con este procedimiento se han fabricado pastillas de patrones obtenidos por diluciones sucesivas de ceniza volátil (SRM1633b, NIST) con grafito espectroscópico. También se han utilizado para el análisis cristales de carbón sin procesamiento previo, con la finalidad de disminuir los agentes de contaminación.

La figura 1 muestra un esquema del montaje utilizado para la observación LIBS y en forma simultánea y en tiempo real la observación de la emisión atómica de los elementos en el plasma acoplado inductivamente, ICP. Para el bombardeo de las muestras se diseñó una celda de ablación de aproximadamente 40cm^3 , con tres ventanas, un sistema de desplazamiento que permite la rotación y translación de la muestra mientras es irradiada y sistema de vacío y atmósfera controlada. La fuente de radiación es el segundo armónico (532 nm) de un láser Nd:YAG pulsado (Quanta Ray, Spectra Physics) a una frecuencia de 10 Hz y anch temporal de 10 ns. La potencia del láser es monitoreada periódicamente utilizando un medidor de potencia (NOVA, OPHIR). El haz es enfocado sobre la superficie de la muestra con un lente de 9,5 cm de distancia focal. Cada espectro es obtenido por la irradiación del láser sobre la muestra por un tiempo de 1 segundo (10 pulsos), durante este tiempo la muestra permanece en rotación continua para evitar impactar la muestra en una misma posición. Se toman espectros sobre una misma pastilla hasta que se cubra toda la superficie disponible. La radiación emitida por el plasma inducido por el láser y el ICP es conducida a través de dos ramificaciones de una fibra óptica hasta la hendidura de entrada de un espectrógrafo tipo Czerny-Turner de 0,5m de distancia focal, (Digikröm 740, Spectral Products equipado con rejillas de difracción de 1200 surcos por mm) con un detector tipo CCD (128H, Princeton Instruments).

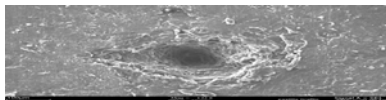


Fig.2. Imagen obtenida por microscopia electrónica del cráter formado en una muestra de grafito espectroscópico al ser bombardeado con 9 pulsos del láser Nd:YAG, (longitud de onda de 532nm, pulsos de 10 ns)

El Plasma Acoplado Inductivamente fue generado con un ICP Plasma Therm operado a una potencia 1250 W. El flujo de argón en la región de enfriamiento y la región de plasma fue de 12.5 y 2.5 l/min, respectivamente. Como gas de arrastre de la muestra en la cámara de ablación (cámara LIBS) se empleo argón a una velocidad de flujo del orden 1.0 l/min. Con esta velocidad de flujo del gas de arrastre la muestra toma aproximadamente dos segundos en alcanzar el ICP para ser evaporada, excitada e ionizada. Este tiempo nos permitió observar el espectro LIBS y el espectro ICP de las muestras de Carbón separados temporalmente.

Resultados y Discusión

La figura 2 muestra la imagen del cráter formado por el bombardeo de una pastilla de grafito con nueve pulsos láser. Las dimensiones del cráter son de aproximadamente $300\ \mu\text{m}$ de diámetro por $400\ \mu\text{m}$ de profundidad.

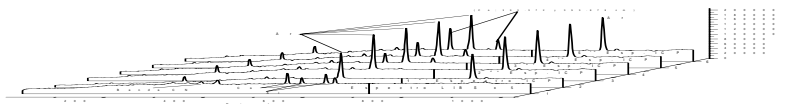


Fig. 3 Espectro LIBS y LA-ICP-AES de una pastilla de carbón en la región 380-416 nm

La figura 3 muestra un espectro en forma secuencial la observación de los espectros LIBS y ICP en la región entre 380 y 416 nm de una pastilla de carbón. En el primer espectro se observa el plasma generado por el láser sobre la pastilla. Este espectro se observan las líneas de Ca y Al y la banda de CN. Esta banda se forma debido a que el plasma ha sido formado en el aire. En el espectro LIBS no se presenta la línea del Ar debido a que mientras el láser está siendo disparado sobre la muestra no se permite la entrada de la emisión del plasma ICP a la fibra óptica. En el segundo espectro se observa únicamente líneas del argón provenientes del plasma ICP, este espectro es observado inmediatamente después de que cesan los disparos láser sobre la muestra. A partir del segundo espectro ICP se empiezan a observar las líneas correspondientes a los elementos Ca y Al. El tiempo de tránsito de la muestra desde la celda LIBS hasta la antorcha ICP permite observar los dos espectros en forma cuasi-simultánea. Por tanto es posible utilizar las dos metodologías para analizar superficies de cualquier tipo de muestra en estado sólido. Cada espectro cubre una ventana espectral de aproximadamente 350Å, es necesario tomar 16 espectros para cubrir esta región. Sin embargo, es posible tomar estas ventanas en un tiempo relativamente corto y observar las líneas de un gran número de elementos de la tabla periódica. Los espectros LIBS y ICP, además de presentar diferencias debidas al ambiente en que se desarrollan los dos plasmas, también presentan diferencias en las intensidades relativas de las líneas de los elementos presentes en la muestra. Estas diferencias permiten escoger la técnica de mayor sensibilidad para cada elemento en la muestra. Por consiguiente, LIBS y LA-ICP-AES simultáneas forman una metodología con un nivel de sensibilidad suficientemente alta para estudiar elementos a nivel de trazas en muestras sólidas de cualquier tipo.

Conclusiones

Se ha montado un sistema experimental que permite en forma simultánea observar los espectros LIBS y LA-ICP-AES. Se han establecido las condiciones para la obtención de muestras sólidas de carbón, en forma de pastillas para espectros LIBS y LA-ICP-AES. Se han optimizado las características del montaje experimental para el registro del espectro de emisión del plasma LIBS y LA-ICP-AES.

REFERENCIAS

- [1] J. C. Miller, Laser Ablation, principles and applications. Springer-Verlag : New York, 1994, 157-158.
- [2] M. Kuzuya, M. Murakami, N. Maruyama. Spectrochim. Acta Part B 58, 2003 957-965
- [3] D. Kossakovski , J. L. Beauchamp. Anal. Chem. 72, 2000, 4731-4737
- [4] O. Aya-Ramirez, E. Mejia, R. Cabanzo, J. Fonseca y D. Padilla. Espectroscopía de emisión ICP en materiales de interés tecnológico: carbón. Revista Colombiana de Física, Vol. 34, No.1, 2002, 201-204.
- [5] J. Fonseca y O. Aya-Ramirez, Análisis de elementos a nivel de trazas en productos de combustión del carbón por espectroscopia de emisión atómica con plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-AES), Bucaramanga : UIS, 2001, 172p.
- [6] E. Mejia y O. Aya-Ramirez, Implementación de un método de analítico por espectroscopía de emisión, utilizando una línea de fotodiodos como detector en el análisis de metales en carbones colombianos, Bucaramanga : UIS, 1994, 235p.
- [7] C. H. Macias, A. Villar y O Aya-Ramirez, Análisis espectroscópico de minerales en carbones colombianos, Bucaramanga : UIS, 1994, 128p.
- [8] B. L. Chadwick and .D. Body, Development and commercial Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Chemical Analysis Technology in the Coal Power Generation Industry. Appl. Spectrosc. 56 (2002), 1, 70-74.