

Reseña sobre espectroscopia de rompimiento inducida por láser

Paulin Fuentes, Jorge Mauricio; Quiroz Rosado, Víctor Leonel; Mulia Rodríguez, Jorge; Agüero Granados, Máximo A.; Osorio González, D.

Reseña sobre espectroscopia de rompimiento inducida por láser

CIENCIA *ergo-sum*, vol. 25, núm. 2, julio-octubre 2018 | e19

Universidad Autónoma del Estado de México, México

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.

Paulin Fuentes, J. M.; Quiroz Rosado, V. L.; Mulia Rodríguez, J.; Agüero Granados, M. A.; Osorio González, D. (2018). Reseña sobre espectroscopia de rompimiento inducida por láser. *CIENCIA ergo-sum*, 25(2).
<https://doi.org/10.30878/ces.v25n2a9>

Reseña sobre espectroscopia de rompimiento inducida por láser

Overview of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Jorge Mauricio Paulin Fuentes
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México
mauriciopaulin@gmail.com

Recepción: 28 de octubre de 2016
Aprobación: 09 de junio de 2017

Víctor Leonel Quiroz Rosado
Universidad Autónoma del Estado de México, México
vicleonbf@gmail.com

Jorge Mulia Rodríguez
Universidad Autónoma del Estado de México, México
jmr@uaemex.mx

Máximo A. Aguero Granados
Universidad Autónoma del Estado de México, México
maaguerog@uaemex.mx

D. Osorio González
Universidad Autónoma del Estado de México, México
dog@uaemex.mx

RESUMEN:

Se presenta una reseña sobre la espectroscopia de rompimiento inducida por láser (LIBS). Asimismo, se presenta un recuento histórico sobre dicha técnica, su funcionamiento e instrumentación y una descripción de su configuración experimental en general. LIBS ha crecido significativamente convirtiéndose en una técnica rápida, fiable y adecuada para la detección y análisis espectral de los elementos constituyentes de la materia. El análisis de los elementos se puede hacer de manera simultánea e incluso en tiempo real de forma independiente de la naturaleza, origen y estado de agregación de las muestras. Se discuten los alcances y limitaciones de la técnica, así como sus potenciales aplicaciones en diversos campos tales como física, química, análisis de materiales, biomedicina, biotecnología, genómica, entre otros.

PALABRAS CLAVE: LIBS, historia, tecnología, instrumentación, configuración experimental.

ABSTRACT:

In this paper, we elaborated a review about Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, beginning with a brief historical overview of the technique, moving forward into the description of its functional mechanism and instrumentation and, finally, specifying its experimental configuration. LIBS has achieved significant progress, becoming a fast, reliable and convenient technique in the detection and spectral analysis of elemental constituents of matter. This analysis of elements can be done simultaneously and even, in real time; furthermore, it is independent of the nature, origin and state of aggregation of the matter in the samples. We discuss the scope and limitations of this technique as well as its potential applications in many fields, including physics, chemistry, material analysis, biomedicine, biotechnology, genomics, agriculture, among others.

KEYWORDS: LIBS, history, technology, instrumentation, experimental setup.

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia de rompimiento inducida por láser es un método analítico que surge poco después de la invención del láser. Si bien la ruptura dieléctrica en gases ya se conocía a comienzos del siglo XIX, al efectuar una revisión bibliográfica sobre la técnica de LIBS (*laser induced breakdown spectroscopy*) se encuentra que los primeros indicios se remontan a 1962 cuando Brech y Cross hicieron la primera demostración útil de

un plasma inducido por MASER (*microwave amplification by stimulated emission of radiation*) sobre una superficie. En 1960, T. H. Maiman, junto con sus investigaciones sobre la generación de radiación coherente por medio de la fotoexcitación de un rubí, ensambló el primer láser. Posteriormente, Runge *et al.* (1964) dieron a conocer el primer uso analítico de los plasmas inducidos por láser en superficies. También observaron que la emisión de especies elementales contenidas en una muestra de acero inoxidable era proporcional a la concentración de estos elementos. Éste fue el primer intento real de análisis cuantitativo usando radiación proveniente de un plasma inducido por láser, que dio lugar al nacimiento de la espectroscopia de rompimiento inducida por láser. Lo anterior representó un hito en el desarrollo del método y allanó el camino para el gran número de aplicaciones que hay en la actualidad. Un año después, Archbold *et al.* (1964) llevaron a cabo el primer trabajo de espectroscopia resuelta en tiempo de plasmas inducidos por láser (LIPS, *laser induced plasma spectroscopy*). No omitimos mencionar que la literatura reporta una revisión histórica profunda de los primeros cinco años de LIBS realizada por Baudelet y Smith (2013).

En los años sucesivos, hasta 1980, ocurrió una serie de acontecimientos en el campo de la espectroscopia atómica analítica, donde el interés se centró principalmente en la física básica de la formación del plasma. La técnica analítica de LIBS emerge como tal en 1981 y es atribuida a los investigadores pioneros Radziemski y Cremers (1989), a la vez que Radziemski y Loree (1981), desarrollaron la técnica de resolución temporal TRELIPS (*time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy*) para controlar y monitorizar en tiempo real trazas de especies espectroscópicamente. A principios de la década de los ochenta había pocos grupos que trabajaban en LIBS. El gran interés en el tema conllevó a una ampliación enorme del campo en la investigación, en donde se observó un crecimiento exponencial en el número de publicaciones, de forma que para la década de los noventa surgieron rápidamente muchos grupos internacionales de investigación que han contribuido al desarrollo del método para una gran variedad de aplicaciones. El grupo liderado por Cremers en Los Alamos National Laboratory sugiere la aplicación de LIBS para el análisis de elementos de manera remota, en donde se utiliza un cable de fibra óptica (Cremers *et al.*, 1995), en tanto que el análisis para superficies lunares fue mencionado por primera vez en 1992 (Blacic *et al.*, 1992; Kane y Cremers, 1992), seguido por el lanzamiento de aplicaciones espaciales con LIBS para la caracterización y la exploración planetaria (Knight *et al.*, 2000).

Recientemente, se han producido avances sustanciales en la miniaturización de componentes, el desarrollo de unidades portátiles y de baja potencia que hacen de LIBS el método analítico más versátil que está aún en desarrollo, el cual aumenta las capacidades instrumentales. Entre las nuevas áreas de estudio, que incluyen una mayor exploración de la región ultravioleta del espectro, se encuentran las aplicaciones biológicas, las cuales cobran en la actualidad más importancia en el análisis de células, bacterias, virus, polen, esporas, proteínas, dientes humanos, huesos, tejidos, etcétera (Liu y Zhang, 2008; Multari *et al.*, 2012; Rehse *et al.*, 2010). La técnica de LIBS permite determinar características únicas de las muestras biológicas, así como la identificación de materiales tóxicos. Por otra parte, aunque LIBS sea clasificada por tradición como una tecnología de análisis elemental, el uso de banda ancha de alta resolución de los espectrómetros ha ampliado recientemente su aplicación en la identificación de especies moleculares (Singh y Rai, 2011). La capacidad de detectar especies moleculares y elementos con un pulso láser ofrece ahora potenciales aplicaciones sin precedentes para la medicina, biología, temas ambientales y de seguridad.

En este trabajo presentamos las ideas generales de LIBS en una breve descripción de los fundamentos e instrumentación básica experimental, así como sus componentes principales. Con esta presentación intentamos, sin avocarnos exhaustivamente en el desarrollo histórico de LIBS, motivar el conocimiento de los métodos desarrollados y el alcance que ha tenido la técnica en diversas áreas desde estudios fundamentales hasta la investigación aplicada.

Si bien hacemos esta breve reseña de la técnica, el lector interesado puede consultar los siguientes artículos donde aparecen algunos de los grupos de investigación en México y Latinoamérica que han trabajado en el tema. Camps *et al.* (2002) estudian la interacción de dos plasmas de carbono generados por dos

blancos perpendiculares por ablación láser y hacen la caracterización de las películas delgadas de carbono correspondientes por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia Raman. Contreras *et al.* (2012) describen un método, basado en el análisis multivariante, capaz de identificar y clasificar aceros según su clase o grado a través de la determinación de su composición química. Pérez-Tijerina *et al.* (2004) proponen una técnica para estudiar los espectros de un número discreto de regiones del plasma producido por ablación láser en un solo pulso láser, obtenidos por una matriz de fibras ópticas. Sobral *et al.* (2012) demuestran que la emisión de las líneas espectrales en muestras de hielo con trazas de Cu, Mg, Pb, Hg, Cd, Cr y Fe son amplificadas respecto a muestras en agua líquida. El grupo de Bredice *et al.* (2015) compara la evolución temporal de la intensidad de una línea espectral calculada utilizando parámetros de la superficie de Boltzmann con sus valores experimentales de un plasma delgado transitorio en equilibrio termodinámico local. Ponce *et al.* (2016) presentan un método basado en LIBS que compara con espectroscopia de absorción atómica (AAS, *atomic absorption spectroscopy*) para el monitoreo de los elementos Pb y Cu en peces comestibles. El grupo integrado por Camacho-López *et al.*, (2014), Escobar-Alarcón *et al.*, (2007), Reyes-Contreras *et al.* (2015), Venegas-Castro *et al.* (2016) han trabajado con diferentes técnicas espectroscópicas, incluyendo LIBS.

1. ESPECTROSCOPIA DE ROMPIMIENTO INDUCIDA POR LÁSER (LIBS)

La espectroscopia de rompimiento inducida por láser (LIBS) es un tipo de espectroscopia de emisión atómica (AES, *Atomic emission spectroscopy*). Emplea como fuente de excitación pulsos láser de alta energía, de decenas a centenas de mJ por pulso, los cuales típicamente tienen una duración que va de femtosegundos a microsegundos y se enfocan en una pequeña área de la muestra en estudio, que puede ser un gas, un líquido o sólido (Cremers y Radziemski, 2006; Demtröder, 2003, Miziolek *et al.*, 2006, Radziemski y Cremers; 1989, Singh y Thakur, 2007). Con esta técnica, se llega a obtener alta ionización del material extraído de la muestra, la cual es generada por las altas temperaturas y presiones iniciales, acompañadas de la emisión de luz correspondiente a los elementos presentes en ella, y tiene la capacidad de detección en tiempo real. Esta técnica analítica, en vista de algunas de sus características únicas, puede detectar y determinar la cantidad de los elementos presentes en cualquier tipo de muestra, la cual proporciona información cualitativa y cuantitativa que hace de LIBS un método de análisis elemental universal.

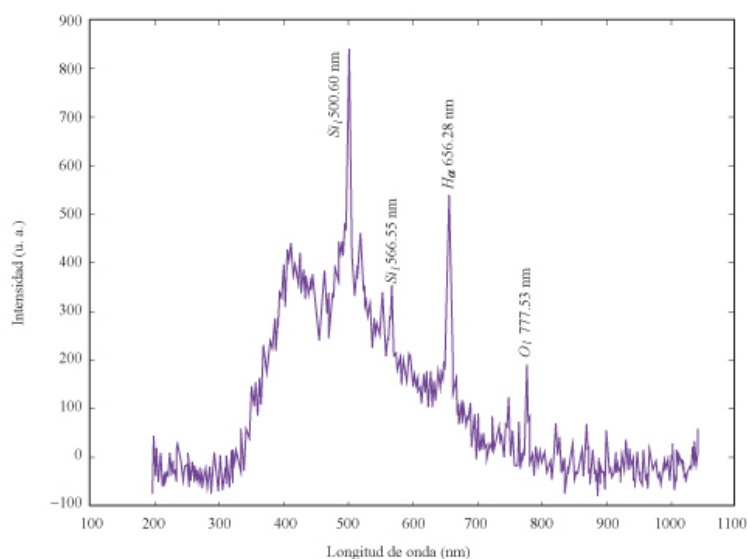
La simplicidad de la técnica LIBS es una de sus características principales, además posee la gran ventaja de poder analizar o caracterizar químicamente cualquier sustancia muy independiente del estado de agregación de la muestra en estudio, ya sean sólidos, líquidos o gases, incluso en coloides como aerosoles (Carranza y Hahn, 2002) y geles (Multari *et al.*, 2012). Es decir, las muestras pueden ser rocas, vidrios, metales, arena, dientes, huesos, armas, sustancias peligrosas, plantas, materiales biológicos, polímeros, biomoléculas en solución, etcétera. Entre otras ventajas, el método de LIBS puede proporcionar distintas líneas espectrales, característica de todas las especies químicas en todos los ambientes e incluso se pueden detectar múltiples elementos de manera simultánea. Utiliza radiación electromagnética enfocada para formar el plasma y obtener la fuente de emisión en lugar de un dispositivo físico tal como un par de electrodos o bobinas. Requiere poca o ninguna preparación de la muestra, en contraste con la mayoría de los métodos convencionales de AES, ya que la ablación y la excitación se producen en la región de enfoque. Cabe señalar que realizar mediciones de la técnica en líquidos puede implicar un análisis y preparación no trivial de la muestra (Järvinen *et al.*, 2014; Lazic *et al.*, 2017; Sobral *et al.*, 2012).

Otra ventaja, quizá la más importante, es la posibilidad de analizar las muestras *in situ* con capacidad de micromuestreo a través de enfocar finamente el láser y de forma remota (Cremers, 1987; Cremers *et al.*; 1995, Pierce *et al.*; 2004). Se puede llevar a cabo bajo distintas condiciones de presión y con un entorno controlado, así como con presiones bajas e incluso en ambientes extremos como las profundidades del océano. Si bien son preferibles las técnicas no destructivas a las destructivas, el método LIBS se considera mínimamente invasivo

dada la estrecha zona de interacción del pulso láser con la superficie de la muestra, donde el daño superficial (en sólidos) está en el rango de micrómetros.

Para medir y obtener información analítica a través de LIBS, lo primero que se requiere es hacer incidir un haz láser sobre cualquier muestra con tal que supere el umbral de ruptura para producir un plasma, y lo segundo es registrar y analizar los datos de un espectro óptico claro de la emisión producida. Esto es, la técnica requiere por lo menos de un pulso láser. Cuando éste impacta en el objetivo (comúnmente en estado sólido), produce ablación en una pequeña cantidad del material (del orden de picogramos, nanogramos o hasta unos cuantos microgramos, cuya fracción depende de varios factores, entre los cuales se encuentran la longitud de onda, la energía del láser, la duración del pulso, la irradiancia, las propiedades del material, condiciones de presión, etcétera). El material expulsado puede contener átomos neutros y excitados, iones, electrones libres, moléculas y pequeños fragmentos del material (incluso del tamaño de micrómetros). Este material expulsado genera instantáneamente un plasma, en donde los experimentos muestran que se alcanzan temperaturas en el rango de 10 mil a 15 mil K.

Durante el decaimiento de la temperatura T las especies vaporizadas excitadas regresan a sus niveles menos enérgicos. Esto puede ocurrir, por ejemplo, en la recombinación disociativa de dos y tres cuerpos, los cuales son mecanismos de recombinación en plasmas débilmente ionizados. Para ilustrarlo, en el proceso de dos cuerpos descrito por $AB^+ + e \rightarrow A + B^*$ el electrón es capturado por el ion AB^+ formando una especie neutra A y una especie B^* en un estado excitado, en tanto que en los procesos de recombinación de tres cuerpos pueden seguir el siguiente esquema $A^+ + e + e \rightarrow A + e$. Los electrones son capturados por iones y forman átomos excitados con una energía de enlace del orden $k_B T$ (donde k_B es la constante de Boltzman). Los impactos posteriores de electrones desactivan el átomo excitado de modo gradual y caen al estado fundamental por una transición radiativa. Estos cambios de estados electrónicos de las especies excitadas presentes en el plasma, tales como el decaimiento de niveles de energía más altos a niveles más bajos, el Bremsstrahlung inverso, la fotoionización múltiple y otros efectos, emiten radiación electromagnética en un amplio rango desde radiación ultravioleta (UV), visible e infrarroja (IR), además de la emisión de rayos X si la temperatura del plasma es suficientemente alta (Radziemski y Cremers, 1989). El pequeño plasma luminoso emite líneas discretas, radiación electromagnética continua y Bremsstrahlung. Dichos espectros son generados por las especies excitadas, en su mayoría átomos e iones, incluso la emisión de especies moleculares puede ser observada (Radziemski y Cremers, 1989; Cremers y Radziemski, 2006; Singh y Thakur, 2007). En una primera fase, las líneas espectrales pueden ser ocultadas por la emisión atómica de fondo constituida por las emisiones continua y de frenado (Bremsstrahlung), las cuales se producen después de la interacción del pulso láser (Sánchez-Aké, 2007; Singh y Thakur, 2007). Luego de que esta luz blanca (emisión de fondo) ha disminuido significativamente en intensidad, siguen presentes las emisiones atómicas tanto de iones y átomos neutros. Después de que esto sucede, el plasma se enfría lo suficiente para que la radiación emitida reduzca el ruido luminoso de fondo y puedan apreciarse las señales e intensidades características formadas por las líneas de emisión atómica correspondientes a los elementos presentes en la composición de la muestra (Sánchez-Aké, 2007). Las líneas espectrales de la luz emitida por los átomos, iones y moléculas en el plasma pueden ser recolectadas, detectadas y analizadas.



GRÁFICA 1

Espectro obtenido usando la técnica de LIBS de una muestra de agua destilada en un recipiente de vidrio

Nota: la prueba ilustrativa la realizamos usando un láser Nd:YAG (Ekspla) con pulsos de 1 064 nm y 30 ps de duración a una tasa de repetición de 10 Hz y un espectrómetro (Stellar Net, EPP2000). Si_I = línea persistente de silicio neutro, O_I = línea persistente de oxígeno neutro y H_{α} = Línea Balmer-alpha de Hidrógeno.

El espectro de un plasma representa una huella digital elemental única (o “firma”) de las especies químicas en la muestra. Esto es debido a que todos los elementos de la tabla periódica emiten luz con ciertas longitudes de onda que los caracterizan, cuando son excitados. Dichas líneas espectrales, como las que se muestran en la gráfica 1, se caracterizan por la *a*) longitud de onda, *b*) intensidad y *c*) forma. Estas propiedades son dependientes de la estructura de los átomos que emiten, así como del ambiente. En la gráfica 1 se observa también una gran contribución de emisión continua que se superpone a las líneas espectrales, que puede reducirse para mejorar el límite de detección tal como ha sido reportado por Sobral *et al.* (2012).

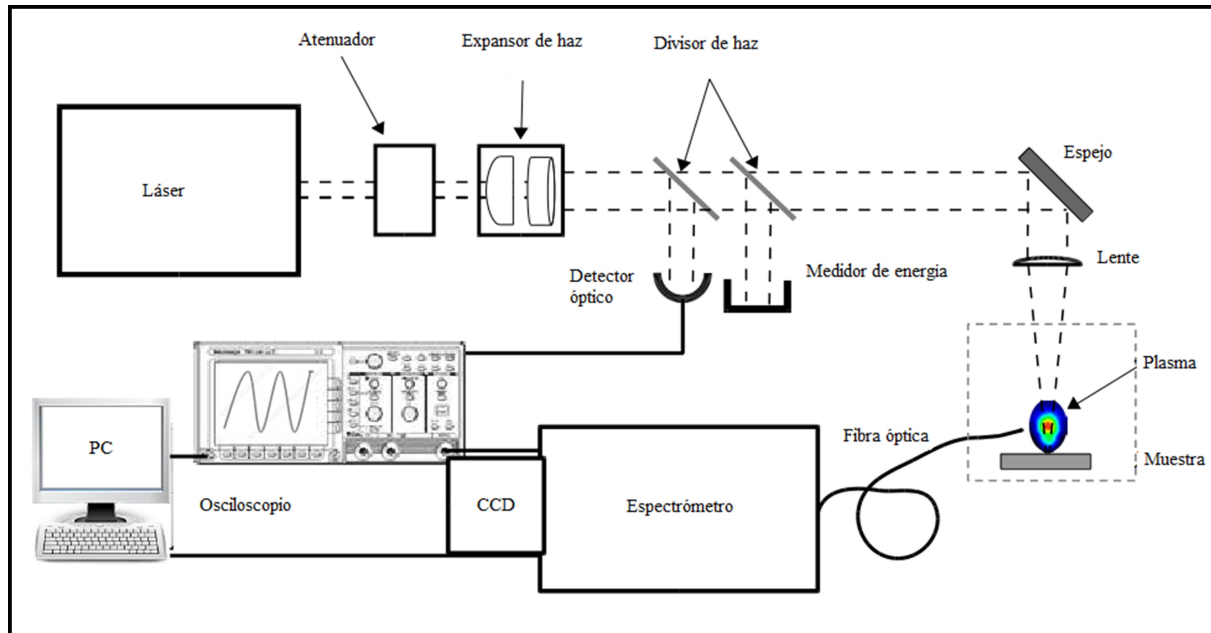
El análisis espectral de datos permite la clasificación e identificación de diversos materiales. Esto puede resolver potencialmente la composición elemental de las especies químicas de cualquier muestra y abundancia relativa. La técnica está limitada sobre todo a la energía disponible de los láseres y a la sensibilidad y resolución espectral de los espectrómetros y detectores. Para calcular la temperatura se pueden usar las relaciones de las intensidades en las líneas espectrales (picos del espectro) de sus correspondientes elementos mediante la ecuación de Saha-Boltzmann para un plasma en equilibrio termodinámico local. Para determinar la densidad electrónica por espectroscopia, existe un método basado en la medición del ensachamiento Stark de las líneas espectrales. Las concentraciones se pueden estimar por el método *calibration-free* (que proporciona resultados aceptables, por ejemplo, para aleaciones metálicas) o hacer una calibración previa de las curvas espectrales de interés (Cremers y Radziemski, 2006; Miziolek *et al.*, 2006; Singh y Thakur, 2007).

2. SISTEMA EXPERIMENTAL TÍPICO PARA LIBS

La instrumentación principal y los componentes básicos que se requieren para realizar análisis a través del método de LIBS se muestran esquemáticamente en la figura 1. Se requiere de un láser de alta energía que emita pulsos de corta duración, una lente de enfoque, la óptica necesaria para recolectar la radiación emitida, un analizador de longitudes de onda y un detector, los cuales son controlados por computadora. Los láseres más utilizados son aquellos que operan en la escala de nanosegundos, por ejemplo los Q-switched Nd:YAG tienen su frecuencia fundamental correspondiente a 1 064 nm, o en sus armónicos a 532 nm, 355 nm y 266 nm. También son empleados comúnmente los de gas tipo excímero que emite a 193 nm, 248 nm, 308 nm. Se

usan láseres en la escala de microsegundos (10.6 μm CO₂ laser), y con el desarrollo de las nuevas tecnologías incluso de picosegundos y femtosegundos.

FIGURA 1
Esquema experimental típico para LIBS



Fuente: elaboración propia.

Usando varios métodos diferentes, los pulsos láser son enfocados sobre la muestra en estudio para formar el plasma. Es común que el enfoque del haz láser se haga a través de una lente convergente de distancia focal apropiada, típico de algunos milímetros (entre 50 y 500 mm) o configuraciones de óptica de enfoque avanzada. La recolección de la radiación o luz del plasma se puede hacer directamente usando un cable de fibra óptica que se coloca cerca del plasma (como se muestra en la figura 1), lo que ofrece una mayor simplicidad en la colección de señales, por medio del transporte de la luz del plasma; la recolección de ésta puede ser optimizada mediante el uso de una segunda lente, o sistema de lentes, colocada cerca del plasma (situadas a cierto ángulo respecto al haz de irradiación) para dirigir la emisión a los detectores de matriz o la fibra óptica con el fin de obtener una mayor potencia y mejora de la señal de las líneas espectrales de los elementos (Marquardt *et al.*, 1996).

La luz colectada por los componentes (fibra óptica o sistema de lentes) se transporta a un espectrómetro que separa las líneas espectrales para la medición de sus longitudes de onda e intensidades. Los espectrómetros actuales pueden grabar con alta resolución una amplia gama del espectro electromagnético. Mediante el uso de rejillas de alta resolución se obtienen usualmente entre 100 a 1 100 nm. Las mediciones y el análisis espectral se llevan a cabo usando detección con resolución temporal, la cual adapta un dispositivo de carga acoplada de dos dimensiones (CCD, *charge coupled device*). Estos son detectores que permiten grabar de manera simultánea un amplio rango espectral y obtener imágenes resueltas en tiempo. Ahora son mucho más valoradas las cámaras ICCD (*intensified charge coupled device*) porque permiten obtener imágenes ultrarápidas debido a los tiempos de obturación tan cortos como 200 picosegundos y una mayor amplificación de imagen para bajos niveles de luz haciendo posible un mayor rendimiento. Se pueden utilizar espectrógrafos basados en rejillas Echelle que, cuando se acoplan a detectores de dos dimensiones como las cámaras CCD o ICCD, proporcionan cobertura espectral amplia con excelente resolución espectral simultáneamente (Baudeflet *et al.*, 2007; Bauer *et al.*, 1998). Además, los sistemas LIBS pueden ser acoplados

con facilidad a un microscopio óptico para micromuestreo añadiendo una nueva dimensión de flexibilidad analítica.

Generalmente, en LIBS se hacen varios disparos láser. Por cada pulso láser se produce un plasma. La emisión de cada uno de los plasmas nos proporciona una sola medición de las líneas espectrales y con los resultados se hace un promedio para aumentar la precisión y suavizar las no uniformidades en la composición de la muestra. Aunque se debe tener en cuenta que la exposición del objeto a un gran número de pulsos en muchos casos no es prudente, ya que puede dañar de manera irreversible la muestra en estudio (los daños superficiales producidos por la técnica por lo general son menores a 1 mm^2), otro punto a considerar es que las líneas de distintos elementos pueden estar superpuestas, lo que dificulta inferir sobre la composición de la muestra. La investigación tiene que establecer propiedades de interacción del plasma con el láser a través del tiempo y estudiar la influencia de la duración del pulso, la longitud de onda, la energía y el número de pulsos láser. Seleccionar *a priori* los parámetros apropiados, como acoplar de modo eficiente la energía del láser, es fundamental para convertir la muestra en un plasma con suficiente tiempo de vida para el análisis estadístico de datos, mejorar el rendimiento analítico de LIBS, así como poder comprender algunos procesos y diversos mecanismos que ocurren durante la ablación láser.

Uno de los parámetros que determinan el acoplamiento de la irradiación a la superficie del material analizado es la longitud de onda del láser. Si bien los pulsos láser pueden entregar energía a partir de femtosegundos a microsegundos, la duración del plasma generalmente es de algunos microsegundos. Los valores típicos de la energía del pulso láser en LIBS van de 1 a 30 mJ, que en términos de la densidad de energía sobre la superficie de la muestra están en el intervalo de 1 a 50 Jcm^{-2} . Estos valores se pueden variar ajustando la energía incidente o el tamaño del ancho del haz láser en la muestra.

La mayoría de las mediciones de LIBS se llevan a cabo mediante disparos repetitivos simples (RSS, *repetitive single spark*) a una tasa de 10 Hz (Miziolek *et al.*, 2006). Sin embargo, con el fin de mejorar la sensibilidad y capacidades de detección de LIBS resulta más prometedor el uso de una serie de disparos combinando pares de pulsos láser para la ablación del material y excitar aún más el plasma resultante (Babushok *et al.*, 2006); la separación típica entre pares de pulsos puede ser entre 1 y $10 \mu\text{s}$. Esta técnica se conoce como LIBS de doble pulso (RSP, *repetitive spark pair*) (Miziolek *et al.*, 2006; Singh y Thakur, 2007). En cuanto a la configuración experimental, cabe mencionar que es fácil de integrar LIBS con técnicas como Raman (Matroodi y Tavassoli, 2015; Misra *et al.*, 2012) y fluorescencia inducida por láser (Loudyi *et al.*, 2009), en las cuales se pueden utilizar láseres con diversas longitudes de onda que representen capacidades de medición adicionales (Gasda *et al.*, 2014). Esta versatilidad de LIBS para la detección e identificación de elementos en una gran variedad de muestras posibles conlleva un gran escenario de nuevas aplicaciones en medicina, biología, biotecnología, seguridad y nanotecnología entre otras, que no pueden ser analizadas fácilmente por otros métodos espectroscópicos. Para cada una de estas aplicaciones se requieren las modificaciones pertinentes de la instrumentación estándar de LIBS.

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

El desarrollo teórico y experimental de la espectroscopia de rompimiento inducida por láser, las mejoras continuas en la tecnología involucrada y la comprensión de LIPs, junto con su sencillez instrumental, ha permitido un crecimiento exponencial en una gran diversidad de aplicaciones. LIBS a su vez da lugar a muchos *spin-off* tecnológicos que tienen gran impacto tanto en la fabricación de instrumentos como en el aumento de las actividades comerciales. Como ya hemos señalado, es una herramienta eficaz que no requiere casi preparación de la muestra. Se podría analizar rápidamente probando que los resultados son muy precisos y permiten especificar las concentraciones en mayor o menor escala de elementos en muestras de diversa naturaleza y origen. Gracias a su alta selectividad puede utilizarse para identificar y clasificar la composición de sólidos, líquidos, gases, o incluso coloides, aerosoles, muestras biológicas o para el microanálisis de superficies.

LIBS nos ofrece nuevas aplicaciones sin precedentes por la capacidad para detectar elementos, como especies moleculares. La técnica trasciende en campos de física, química, biología, ciencia de materiales, nanotecnología, medicina, ambiente, agricultura, sector salud, entre otras áreas dentro de la academia, la industria, la milicia y el gobierno. Por lo tanto, constituye un hito y debe ser considerada la técnica de espectroscopia analítica por excelencia.

ANÁLISIS PROSPECTIVO

Hoy en día existen varias técnicas analíticas de espectroscopia empleadas para analizar distintos materiales y determinar la composición de sus elementos. Dentro de estas técnicas, se encuentran la espectroscopia de absorción atómica de atomización con llama, espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, plasma acoplado inductivamente (ICP, *inductively coupled plasma*) con espectrometría de masas, o ICP con AES y ablación láser combinado con ICP y con espectrometría de masas (Ponce *et al.*, 2016). Todas estas técnicas analíticas tienen muy buenos límites de detección, y pueden registrar niveles de contaminación muy bajos, incluso tan bajos como partes por mil millones ($\mu\text{g}/\text{kg}$). Sin embargo, estas técnicas convencionales tienen algunos inconvenientes. Por ejemplo, para producir el plasma de descargas el gas es débilmente ionizado, y en caso de disponer de electrodos el gas es perturbado con su cercanía (Kunze, 2009). La preparación de la muestra es complicada de llevar a cabo y con dificultad llega a ser idónea para análisis de campo. Otras desventajas son el alto costo del equipo y el de operación.

La técnica de análisis espectroscópico LIBS tiene ventajas significativas frente a las técnicas analíticas mencionadas. No requiere electrodos, puede tener la capacidad de realizar mediciones *in situ* de forma remota (a decenas de metros) y en todos los ambientes. La complejidad del proceso de medición se reduce de manera considerable con un análisis elemental rápido (incluso una medición por pulso). La muestra puede tener cualquier tamaño, forma, estado de agregación y en muchos casos no requiere preparación previa, área de análisis pequeña (menor a 1 mm^2), capacidad de detectar cualquier elemento, así como características espectrales de todas las especies químicas de forma simultánea e incluso con resolución temporal; límites de detección bajos para muchos elementos (2-1000 ppm). Esta técnica es compacta, ligera y capaz de operar en ambientes severos y sus características la hacen una herramienta potencialmente útil para nuevas aplicaciones.

Algunas de estas ventajas se pueden perder, como el análisis *in situ* o el análisis remoto, debido a que en la práctica no es trivial cuantificar las características espectrales, a pesar de la técnica de *calibration-free* o de hacer una calibración previa de las curvas. Por otra parte, se puede requerir la preparación de la muestra, por ejemplo en líquidos (Järvinen *et al.*, 2014; Lazic *et al.*, 2017; Sobral *et al.*, 2012).

Para finalizar, un enfoque a futuro puede considerar la obtención de un análisis mediante LIBS rápido y sensible con metodología aplicable para el monitoreo en línea en procesos industriales de sólidos, líquidos o gases, en pequeños volúmenes al emplear instrumentos consolidados, compactos y con bajo costo de operación. Existen equipos LIBS sin todas las ventajas mencionadas, que pueden ser encontrados en el mercado como dispositivos portátiles capaces de analizar cualquier elemento y optimizar tiempos y ganancias en la industria (Oxford Instruments, 2017).

REFERENCIAS

- Archbold, E., Harper, D. W. y Hughes, T. P. (1964). Time resolved spectroscopy of laser-generated microplasmas. *British Journal of Applied Physics*, 15(11), 1321-1327.
- Babushok, V. I., DeLucia F. C. Jr., Gottfried, J. L., Munson, C. A. y Miziolek, A. W. (2006). Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(9), 999-1014.

- Baudelet, M., Boueri, M., Yu, J., Mao, S. S., Piscitelli, V., Mao, X., Russo, R. E. (2007). Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12), 1329-1334.
- Baudelet, M. y Smith, B. W. (2013). The first years of laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(5), 624-629.
- Bauer, H. E., Leis, F. y Niemax, K. (1998). Laser induced breakdown spectrometry with an echelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(13), 1815-1825.
- Blacic, J. D., Pettit, D. R. y Cremers, D. A. (1992, noviembre). Laser-induced breakdown spectroscopy for remote elemental analysis of planetary surfaces. *Proceedings of the International Symposium on Spectral Sensing Research* (pp. 15-20). Maui, HI.
- Brech, F. y Cross, L. (1962), Optical microemission stimulated by a ruby MASER. *Applied Spectroscopy*, 16(2), 59-63.
- Bredice, F., Pacheco-Martinez, P., Sánchez-Aké C. y Villagrán-Muniz M. (2015). Temporal evolution of the spectral lines emission and temperatures in laser induced plasmas through characteristic parameters. *Spectrochimica Acta Part B*, 107(5), 25-31.
- Camacho-López, M. A., Camacho-López, M., Reyes Contreras, D., Mayorga Rojas, M., Díaz Sánchez, L. E., Reyes Contreras A. [...], Camacho López S. (2014). Síntesis de puntos cuánticos de CdTe mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos. *Superficies y Vacío*, 27(3), 93-97.
- Camps, E., Escobar-Alarcón, L., Haro-Poniatowski, E. y Fernández-Guasti, M. (2002). Spectroscopic studies of two perpendicularly interacting carbon plasmas generated by laser ablation. *Applied Surface Science*, 197-198, 239-245.
- Carranza, J. E. y Hahn, D. W. (2002). Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(4), 779-790.
- Cremers, D. A. (1987). The analysis of metals at a distance using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 41(4), 572-579.
- Cremers, D. A., Barefield, J. E. y Koskelo, A. C. (1995). Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiberoptic cable. *Applied Spectroscopy*, 49(6), 857-860.
- Cremers, D. A. y Radziemski, L. J. (2006). *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Contreras, U., Meneses-Nava, M. A., Torres-Armenta, D., Robles-Camacho, J. y Barbosa-García, O. (2012). Identificación de aceros por espectroscopia de rompimiento inducido por láser (LIBS) y análisis de componentes principales. *Revista Mexicana de Física*, 58(4), 184-190.
- Demtröder, W. (2003). *Laser Spectroscopy, Basic Concepts and Instrumentation* (3rd ed.). Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- Escobar-Alarcón, L., Arrieta, A., Camps, E., Romero, S., Muhl, S. y Camacho-López M. A. (2007). a-CN thin film properties as a function of laser ablation plasma parameters. *Diamond & Related Materials*, 16(4-7), 1291-1294.
- Gasda, P. J., Acosta-Maeda, T. E., Lucey, P., Misra, A. K., Sharma, S. K. y Taylor, G. J. (2014, Marzo). A compact laser induced breakdown, raman, and fluorescence spectroscopy instrument for mars exploration. *45th Lunar and Planetary Science Conference* (pp. 17-21).
- Järvinen, S. T., Saari, S., Keskinen, J. y Toivonen, J. (2014). Detection of Ni, Pb, and Zn in water using electrodynamic single-particle levitation and laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 99(9), 9-14.
- Kane, K. Y. y Cremers, D. A. (1992, 6 de abril). An in situ technique for elemental analysis of lunar surfaces. R. C. Elphic y D. S. McKay (eds.), *Joint Workshop on New Technologies for Lunar Resource Assessment*. Santa Fe.
- Knight, A. K., Scherbarth, N. L., Cremers, D. A. y Ferris, M. J. (2000). Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration. *Applied Spectroscopy*, 54(3), 331-334.
- Kunze, H. J. (2009). *Introduction to plasma spectroscopy*. Springer Series on atomic, optical, and plasma physics (Vol. 56). Berlin: Springer-Verlag.

- Lazic, V., Fantoni, R., Palucci, A. y Ciaffi, M. (2017). Sample preparation for repeated measurements on a single liquid droplet using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 1-8.
- Liu, X.Y. y Zhang, W.J. (2008). Recent developments in biomedicine fields for laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of Biomedical Science and Engineering*, 1(3), 147-151.
- Loudyi, H., Rifai, K., Laville, S., Vidal, F., Chaker, M. y Sabsabi, M. (2009). Improving laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) performance for iron and lead determination in aqueous solutions with laser-induced fluorescence (LIF). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(10), 1421-1428.
- Maiman, T. H. (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187, 494.
- Marquardt, B. J., Goode S. R. y Michael Angel, S. (1996). In situ determination of lead in paint by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic probe. *Analytical Chemistry*, 68(6), 977-981.
- Matroodi, F. y Tavassoli, S. H. (2015). Experimental investigation on concurrent laser-induced breakdown spectroscopy Raman spectroscopy. *Applied Optics*, 54(3), 400-407.
- Misra, A. K., Sharma, S. K. y Lucey, P. G. (2012, septiembre). Methods and apparatus for remote Raman and laser-induced breakdown spectrometry. US Patent 8264681. US8264681 o US 20100171951 A1.
- Miziolek, A. W., Palleschi, V. y Schechter, I. (eds.). (2006). *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). Fundamentals and applications*. Cambridge: University Press.
- Multari, R. A., Cremers, D. A. y Bostian, M. L. (2012). Use of laser-induced breakdown spectroscopy for the differentiation of pathogens and viruses on substrates. *Applied Optics*, 51(7), B57-B64.
- Oxford Instruments (2017). Handheld LIBS Analyzer for Metal Alloys-mPulse. Consultado el 21 de enero de 2017. Disponible en <https://www.oxford-instruments.com/products/analysers/handheld-analysers/lib-s-analyzer-mpulse-series>
- Pérez-Tijerina, E., Machorro, R. y Bohigas, J. (2004). Wide-field spectroscopy for optical characterization of the pulsed laser deposition plume. *Review of Scientific Instruments*, 75(2), 455-461.
- Pierce, W., Christian, S. M., Myers, M. J., Myers, J. D., Hardy, C. R., Myers, J. A. [...], y Younis, W. (2004). Field-testing for environmental pollutants using briefcase sized portable LIBS system. *LIBS 2004. 3rd International Conference on Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications* (pp. 1-14). Malaga, Spain.
- Ponce, L. V., Flores, T., Sosa-Saldaña, M., Alvira, F. C., y Bilmes, G. M. (2016). Laser-induced breakdown spectroscopy determination of toxic metals in fresh fish. *Applied Optics*, 55(2), 254-258.
- Radziemski, L. J. y Cremers, D. A. (1989). *Laser induced plasmas and applications*. New York: Marcel Dekker. Inc.
- Radziemski, L. J. y Loree, T.R. (1981). Laser-induced breakdown spectroscopy: Time-resolved spectrochemical applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1(3), 281-293.
- Rehse, S. J., Mohaidat, Q. I. y Palchaudhuri, S. (2010). Towards the clinical application of laser-induced breakdown spectroscopy for rapid pathogen diagnosis: the effect of mixed cultures and sample dilution on bacterial identification. *Applied Optics*, 49(13), C27-C35.
- Reyes-Contreras, D., Camacho-López, M., Camacho-López, M. A., Camacho-López, S., Rodríguez-Beltrán, R. I. y Mayorga-Rojas M. (2015). Influence of the per pulse laser fluence on the optical properties of carbon nanoparticles synthesized by laser ablation of solids in liquids. *Optics & Laser Technology*, 74(11), 48-52.
- Runge, E. F., Minck R. W. y Bryan, F. R. (1964). Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. *Spectrochimica Acta*, 20(4), 733-736.
- Sánchez-Aké, C. (2007). Interacción de dos plasmas de ablación láser aplicada al depósito de películas de carbono (tesis doctoral). México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Singh, V. K. y Rai, A. K. (2011). Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review. *Lasers in Medical Science*, 26(5), 673-687.
- Singh, J. P. y Thakur S. N. (eds.), (2007). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier B. V.
- Sobral, H., Sanginés, R. y Trujillo-Vázquez, A. (2012). Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 78(12), 62-66.

Venegas-Castro, A., Reyes-Contreras, A., Camacho-López, M., Olea-Mejía O., Camacho-López, S. y Esparza-García, A. (2016). Study of the integrated fluence threshold condition for the formation of β -Bi₂O₃ on Bi thin films by using ns laser pulses. *Optics & Laser Technology*, 81, 50-54.

CC BY-NC-ND