



FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE FÍSICA ESCUELA DE QUIMICA



LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA Y MOLECULAR
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

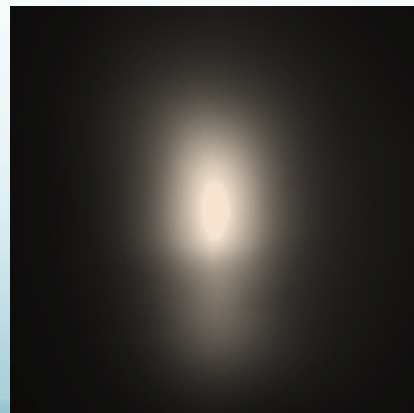
**LASER INDUCED
BREAKDOWN
SPECTROSCOPY
(LIBS)**

**INSTRUMENTACION
Y APLICACIONES**

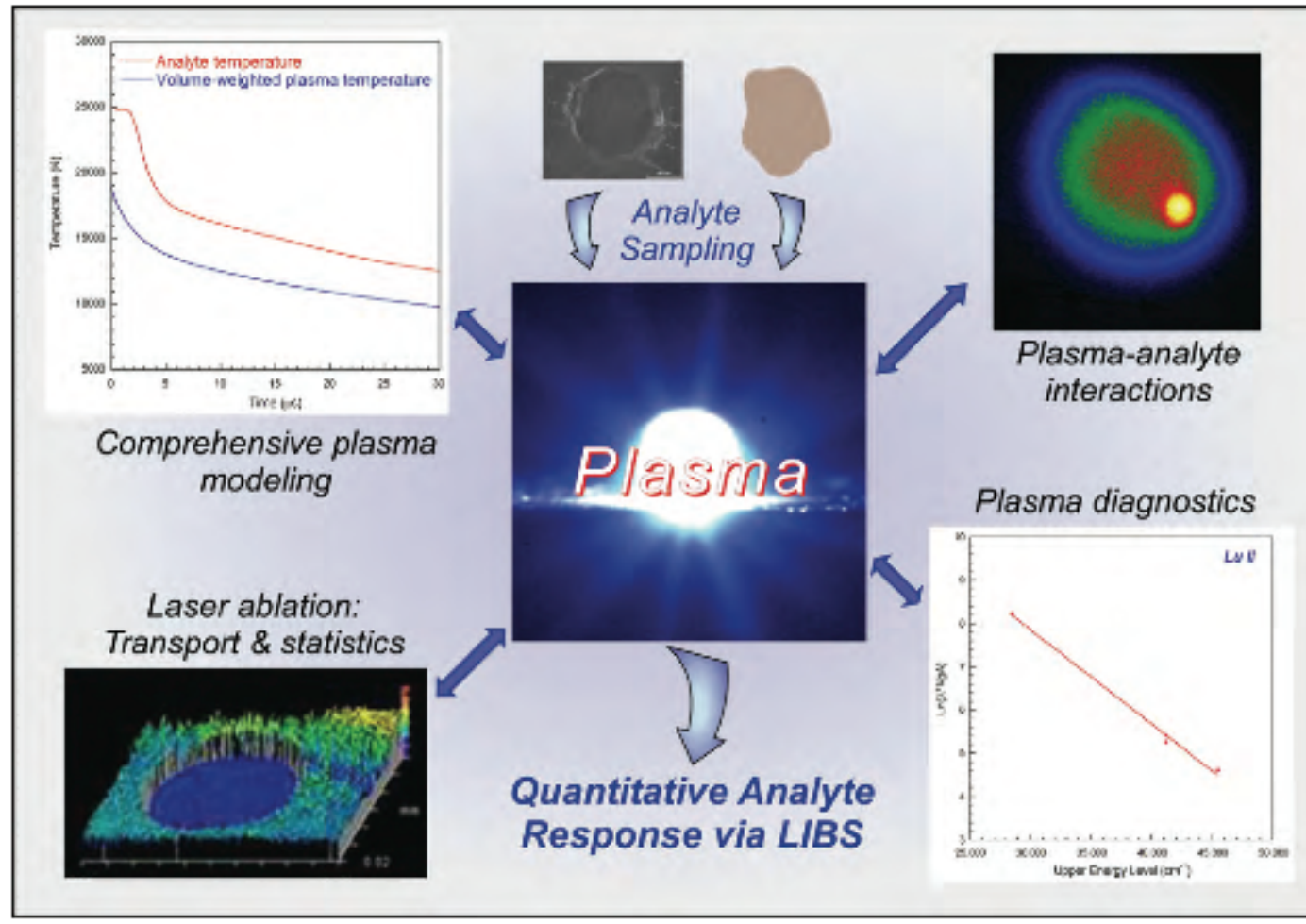
LIBS

- Técnica “emergente”
- Láser pulsado de alta potencia
- Remover, fundir, sublimar, excitar e ionizar

PLASMA



Algunos tópicos actuales de investigación en LIBS



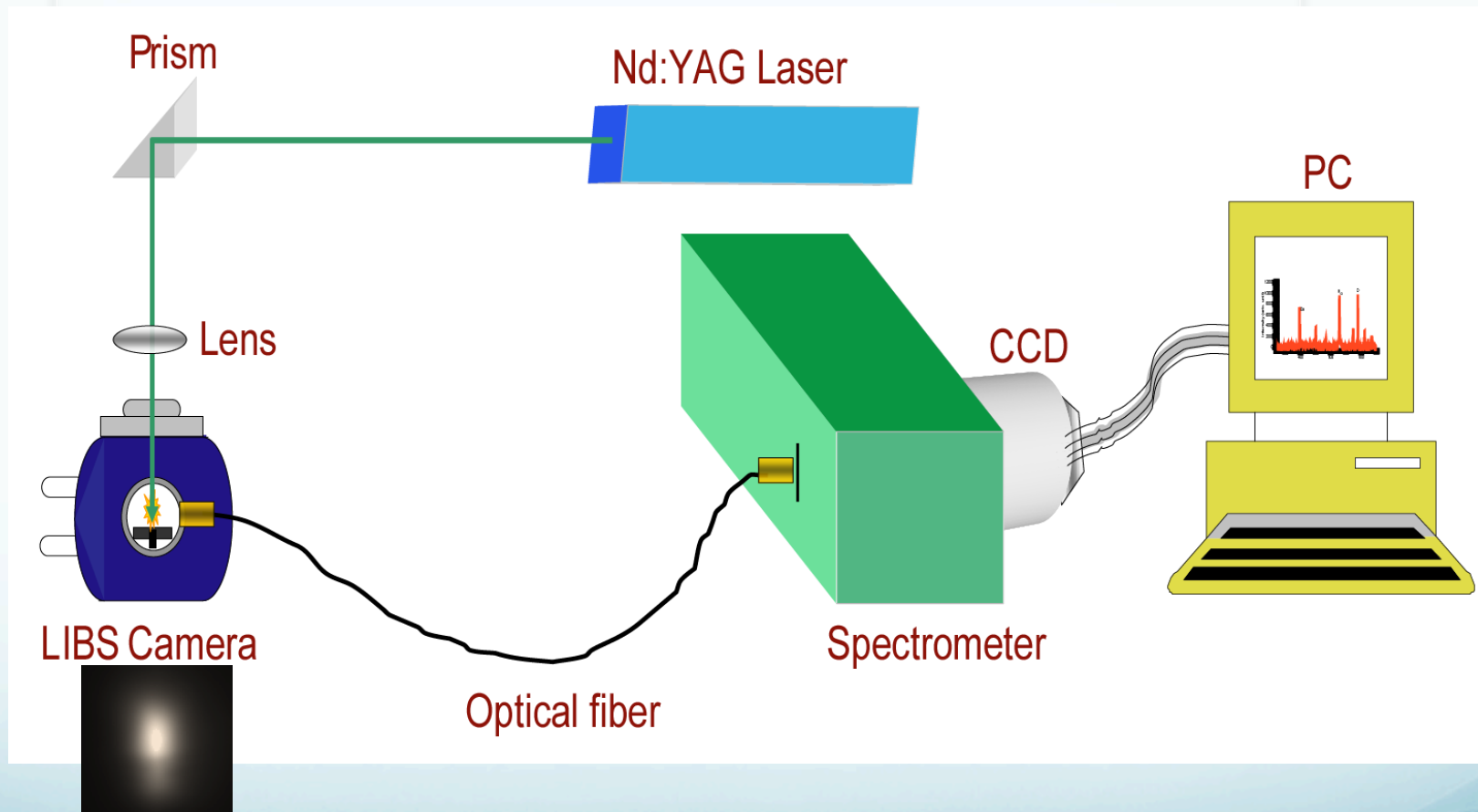
Ventajas

- Sólidos, líquidos y gases
- No preparación
- No riesgo de contaminación
- Cantidades pequeñas de muestra
- Análisis espacial
- Acceso remoto

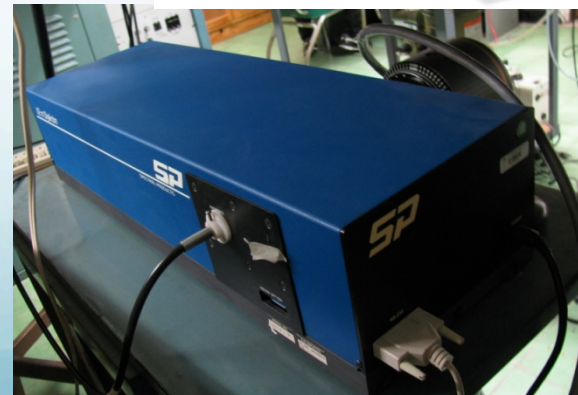
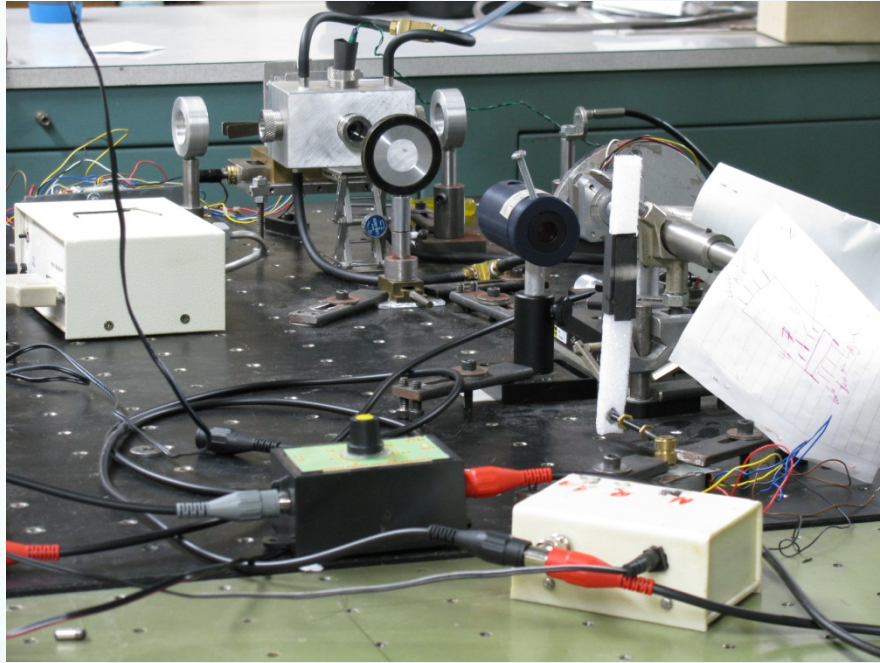
Ventajas

- Resolución 3D (depth profiling)
- Detección multielemental
- Compatible con otras técnicas
- Simple, económica y compacta
- Quimiometría – análisis multivariado y redes neuronales
- **No hay estándares**
- **Efecto matriz**

SISTEMA EXPERIMENTAL



Montaje Experimental



***Distribución de la
Intensidad del Plasma
Generado por Láser, a
Diferentes Presiones del
Gas Ambiente***

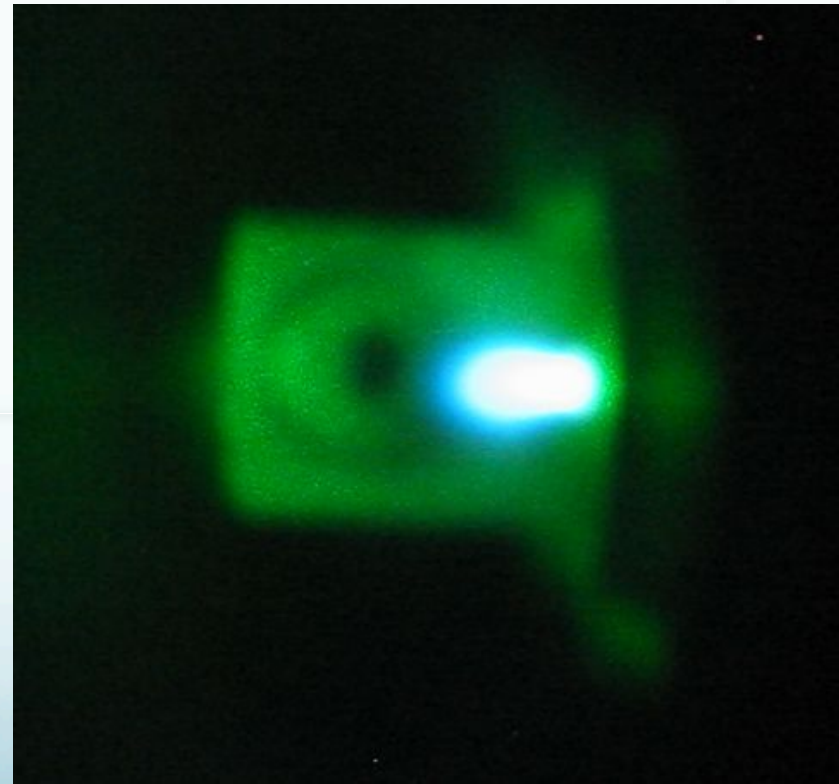
RIAO – OPTILAS: Campinas – Brasil 2007

**Rafael Angel Sarmiento Mercado
Enrique Mejía Ospino
Rafael Cabanzo Hernández**

INSTRUMENTACIÓN



INSTRUMENTACIÓN

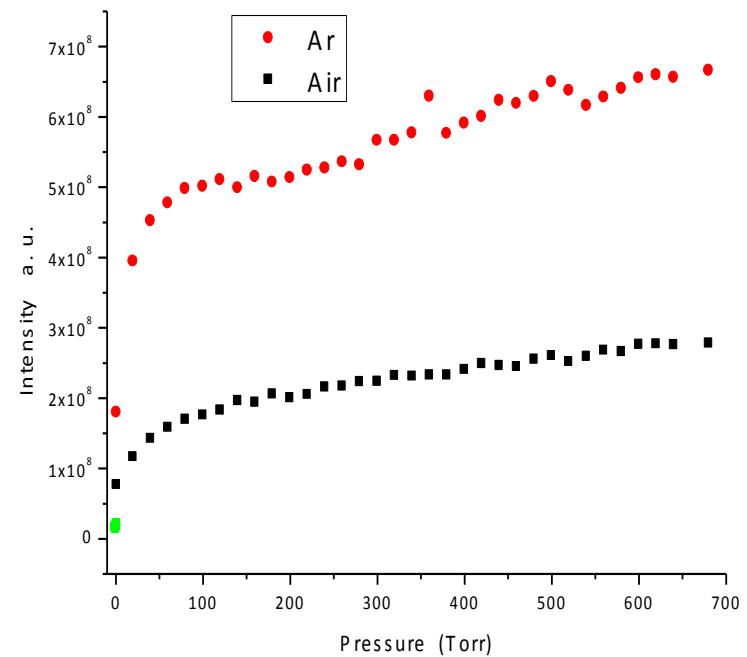
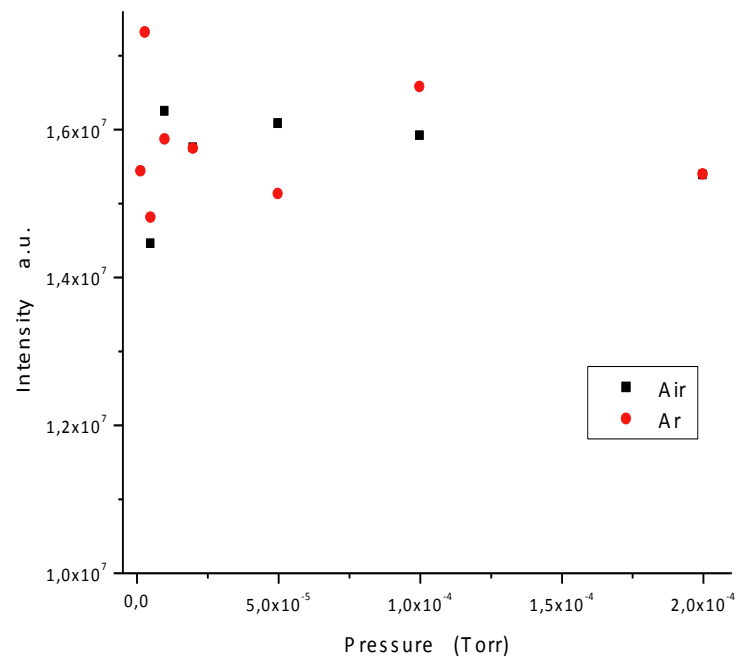


RESULTADOS

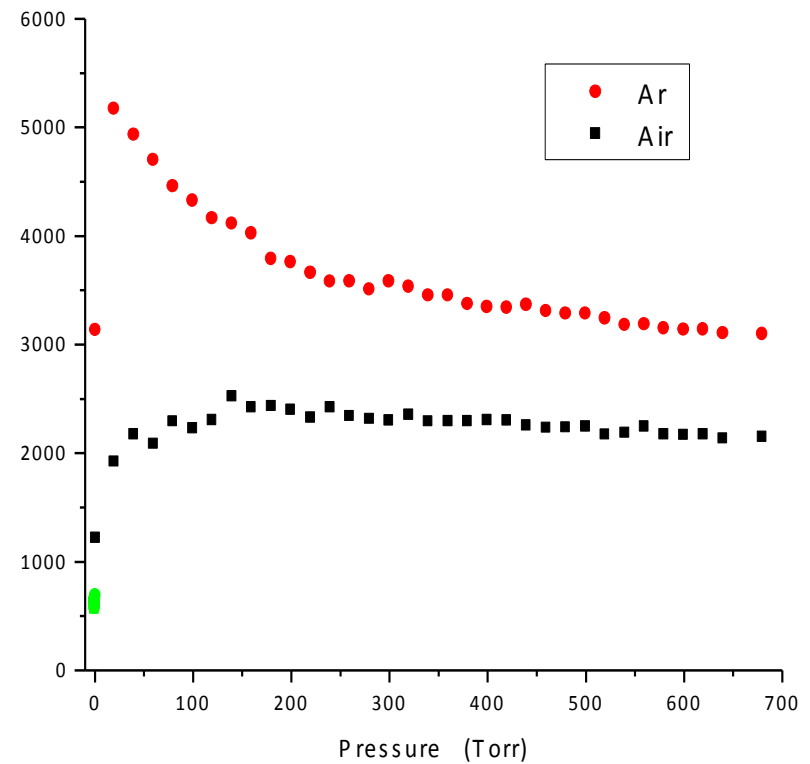
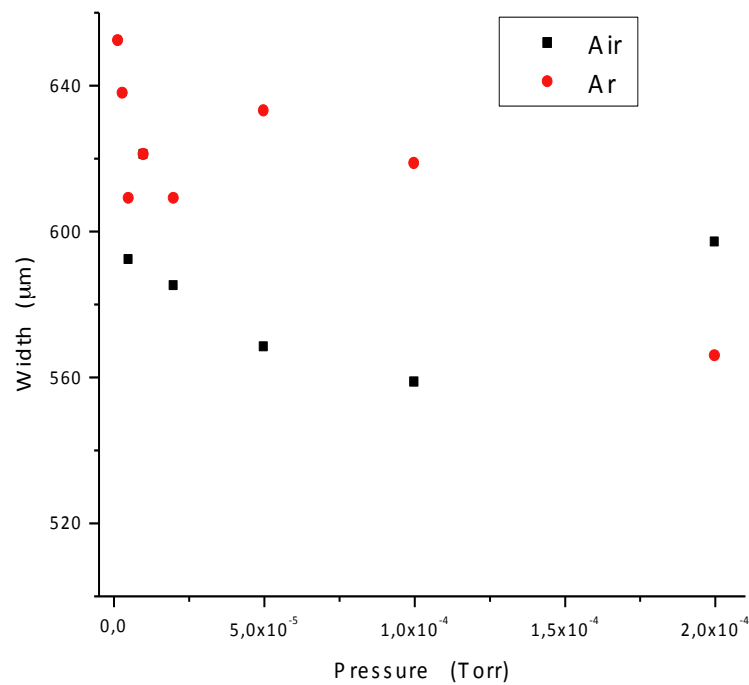
1.- Variación del plasma con la distancia muestra – lente de enfoque



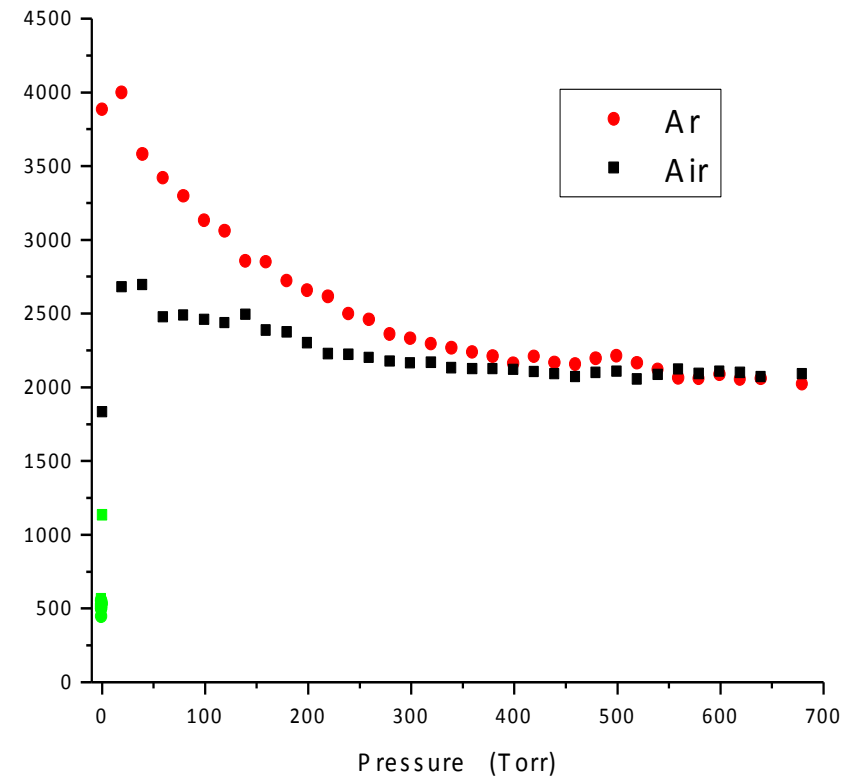
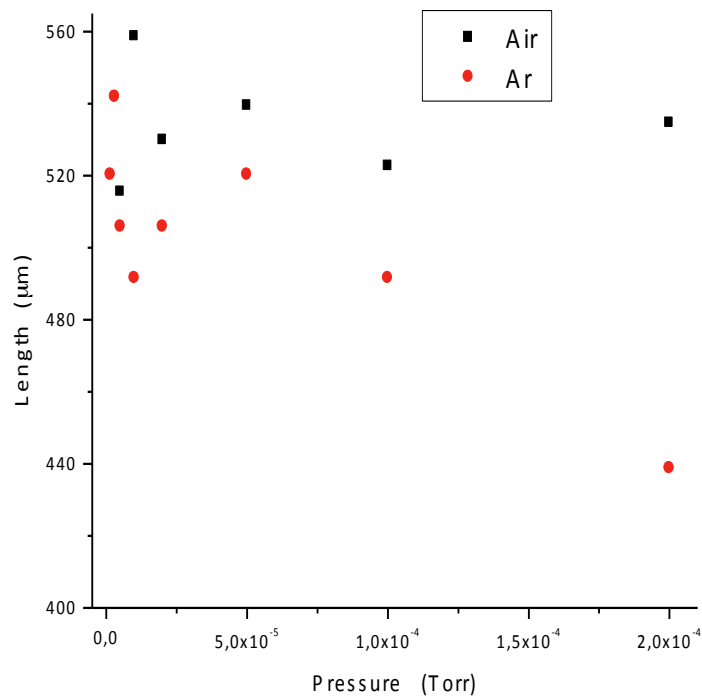
2.- Variación de la intensidad del plasma



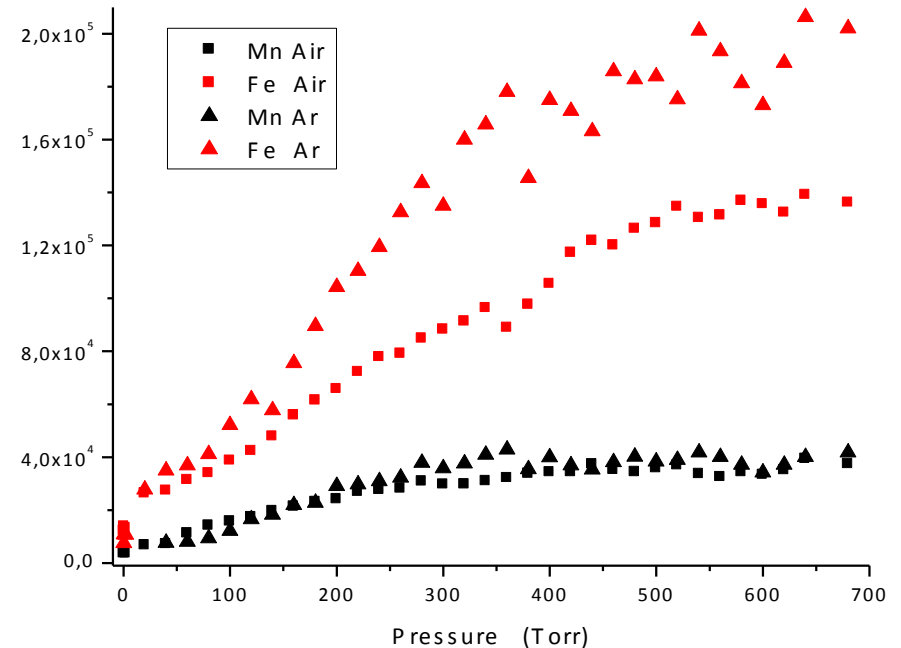
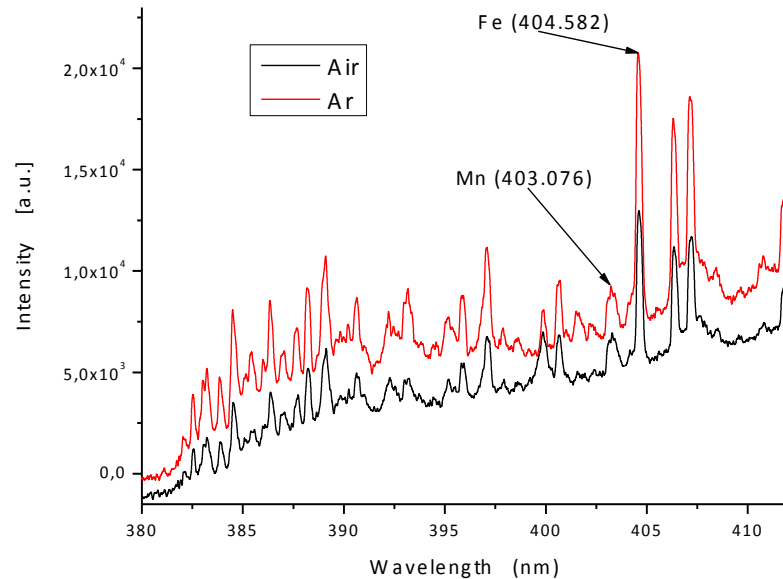
3.- Variación del ancho del plasma



4.- Variación del largo del plasma



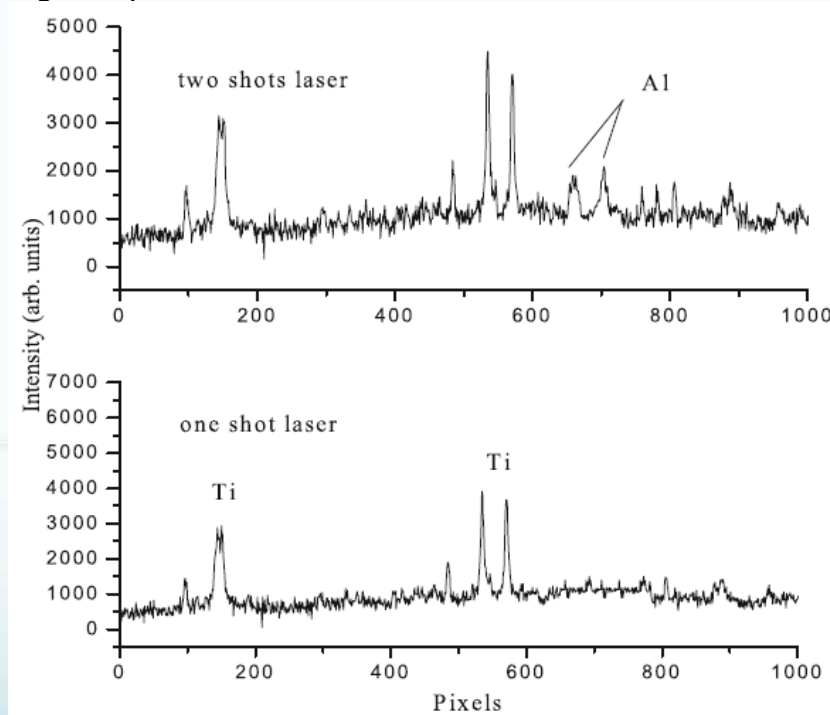
5.- Variación de la intensidad de las líneas Mn(403,076) y Fe(404,582)



STOICHIOMETRY ANALYSIS OF TITANIUM OXIDE COATING BY LIBS

Sustrato: Ti_6Al_4V

Coating: TiO_2



- H. Estupiñán, D.Y. Peña, R. Cabanzo and E. Mejía-Ospino. AIP Conf. Proc.. 992, 1213-1216 (2008)
- H. Estupiñán, D. Y. Peña, Y.O. García, R. Cabanzo and E. Mejía-Ospino. Eur. Phys. J. D. (2009)

STOICHIOMETRY ANALYSIS OF TITANIUM OXIDE COATING BY LIBS

$$\overline{I}_{\lambda}^{ki} = Fn_k A_{ki} = FC_s \frac{g_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{U_s(T)} A_{ki}$$

$$y = mx + q_s$$

$$y = \ln \frac{\overline{I}_{\lambda}^{ki}}{g_k A_{ki}}$$

$$q_s = \ln \frac{C_s F}{U_s(T)}$$

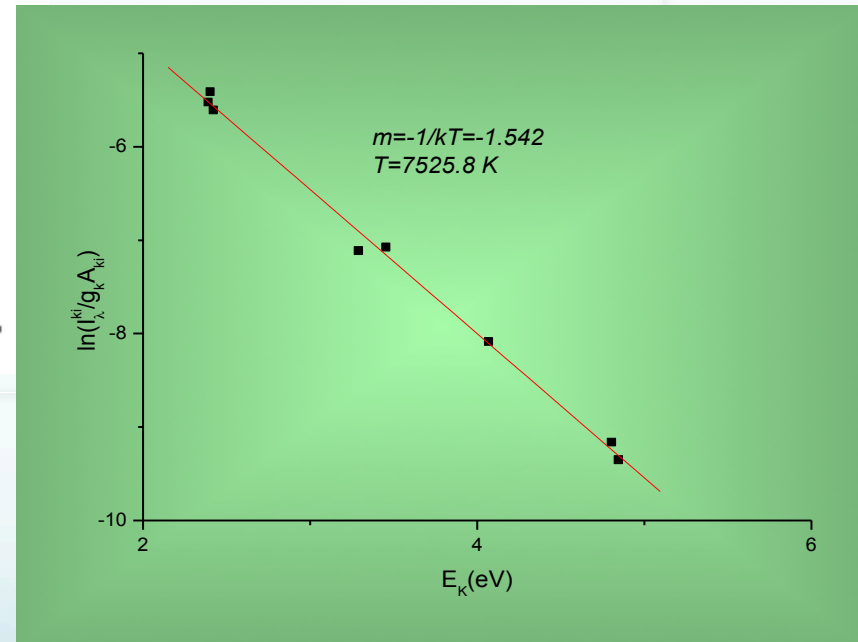
$$m = -\frac{1}{k_B T}$$

$$x = E_k$$

STOICHIOMETRY ANALYSIS OF TITANIUM OXIDE COATING BY LIBS

Table 1. Spectroscopic parameters of neutral Ti (I) transition lines used to determine plasma temperature.

Wavelength (nm)	E_k (eV)	A_{ki}	g_k	$\ln \frac{I_{\lambda}}{\lambda_{ki} g_k}$
500.7	3.2936	49 200 000	7	-7.1222
474.3	4.8498	53 000 000	9	-9.3580
482.0	4.0738	14 900 000	7	-8.0942
484.1	3.4600	17 600 000	5	-7.0826
485.6	4.8081	52 000 000	15	-9.1730
517.4	2.3957	3 800 000	5	-5.5321
519.3	2.4080	3 490 000	7	-5.4206
521.0	2.4269	3 570 000	9	-5.6181



Plot de Boltzmann construida con varias líneas atómicas del titanio

STOICHIOMETRY ANALYSIS OF TITANIUM OXIDE COATING BY LIBS

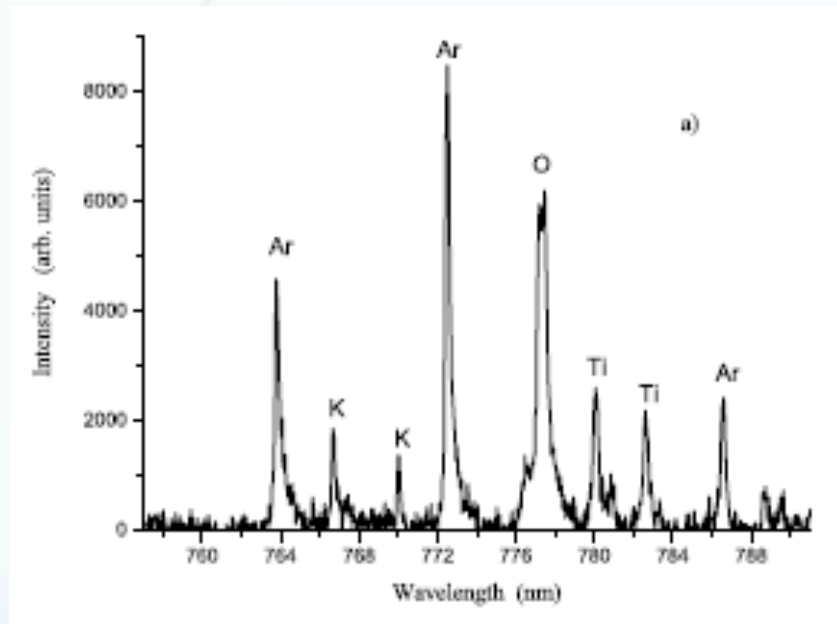
$$\overline{I}_{\alpha}^{ki} \propto k_t N_{\alpha}$$

$$k_t = \frac{e^2 \lambda_0^2}{4\epsilon_0 m c^2} f_{ik} \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z(T)} (1 - e^{-(E_k - E_i)/kT})$$

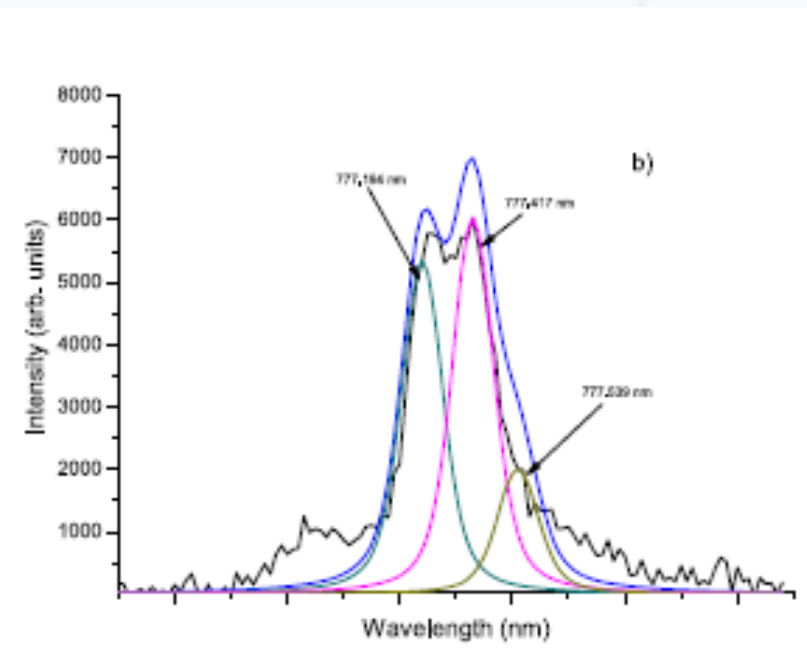
$$\frac{I_{Ti}}{I_O} = \frac{k_{t,Ti} N_{Ti}}{k_{t,O} N_O}$$

$$\frac{N_{Ti}}{N_O} = \frac{k_{t,O} I_{Ti}}{k_{t,Ti} I_O}$$

STOICHIOMETRY ANALYSIS OF TITANIUM OXIDE COATING BY LIBS



LIBS spectrum in the spectral region between 760 to 790 nm



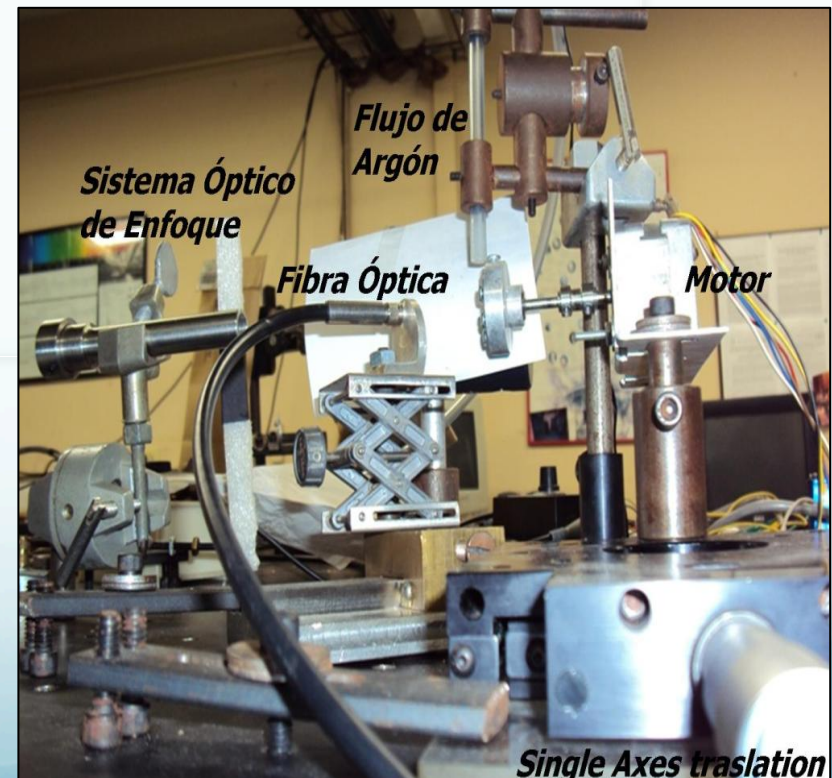
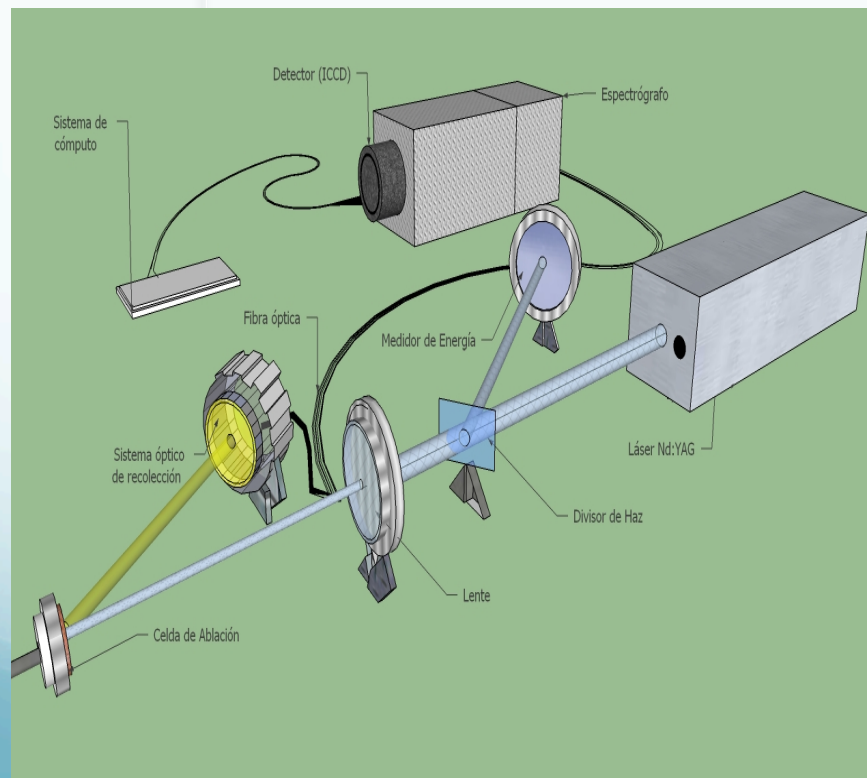
De-convolution of the spectra lines of oxygen emitted at 777.194, 777.417 and 777.539nm

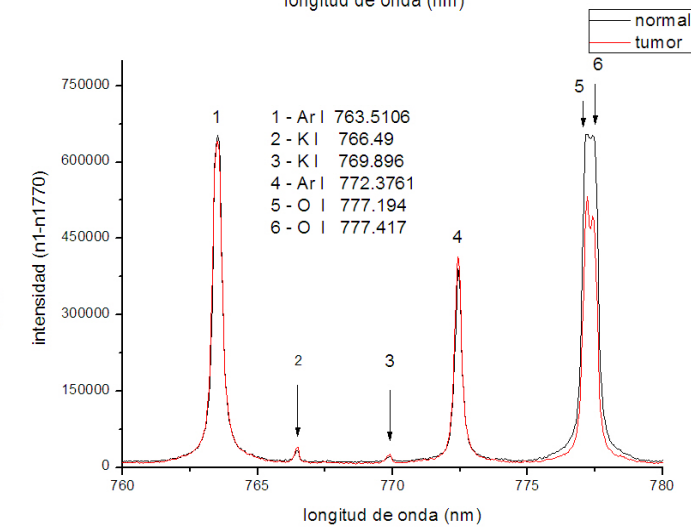
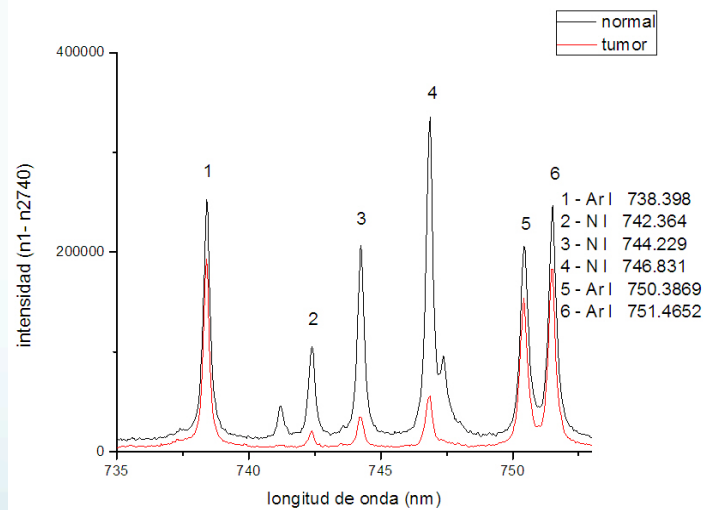
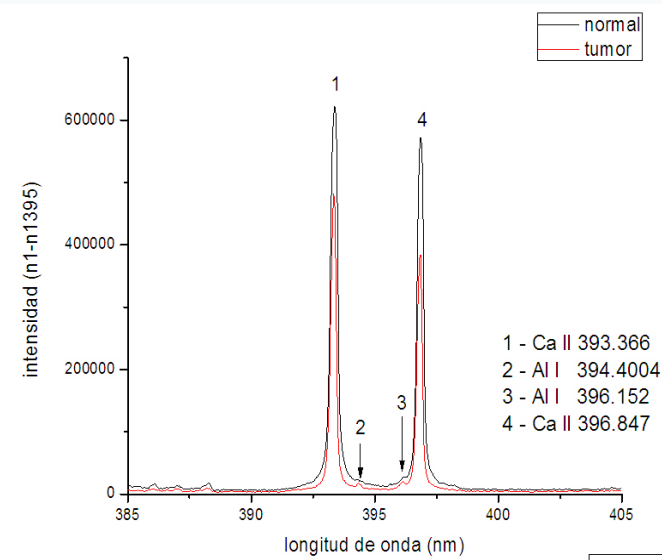
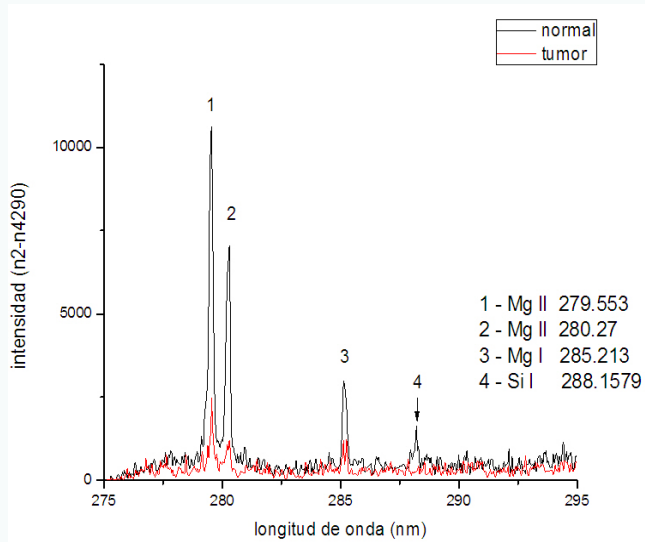
STOICHIOMETRY ANALYSIS OF TITANIUM OXIDE COATING BY LIBS

$\lambda_{\text{Ti}}/\lambda_{\text{O}}$	$N_{\text{Ti}}/N_{\text{O}}$
780.597/777.194	0.55±0.03
782.491/777.194	0.53±0.03
780.597/777.417	0.56±0.03
782.491/777.417	0.57±0.05

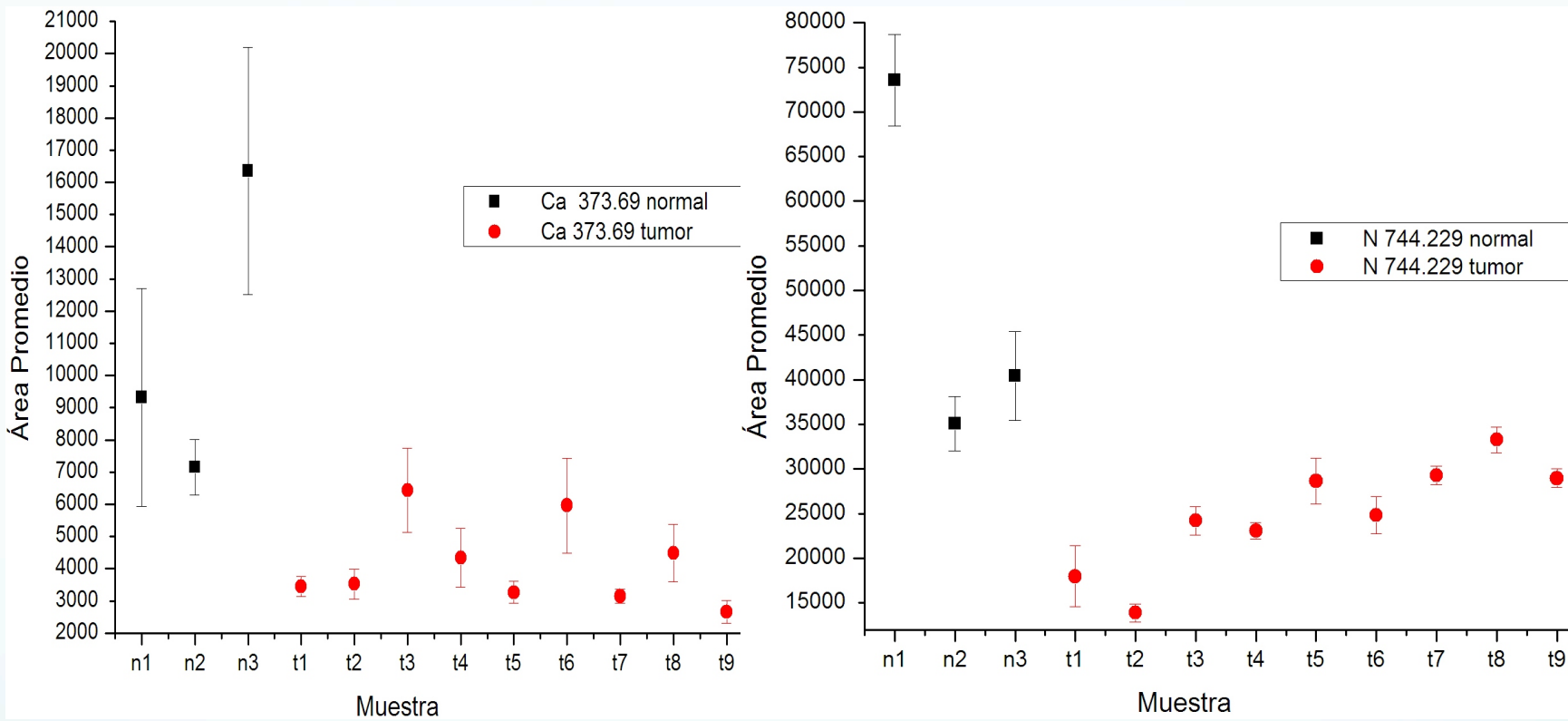
DIFERENCIACIÓN DE TEJIDO CERVICAL NORMAL Y TUMOR MALIGNO

Nelson Acevedo; E. García Ayala; E. Mejía-Ospino; Rafael Cabanzo





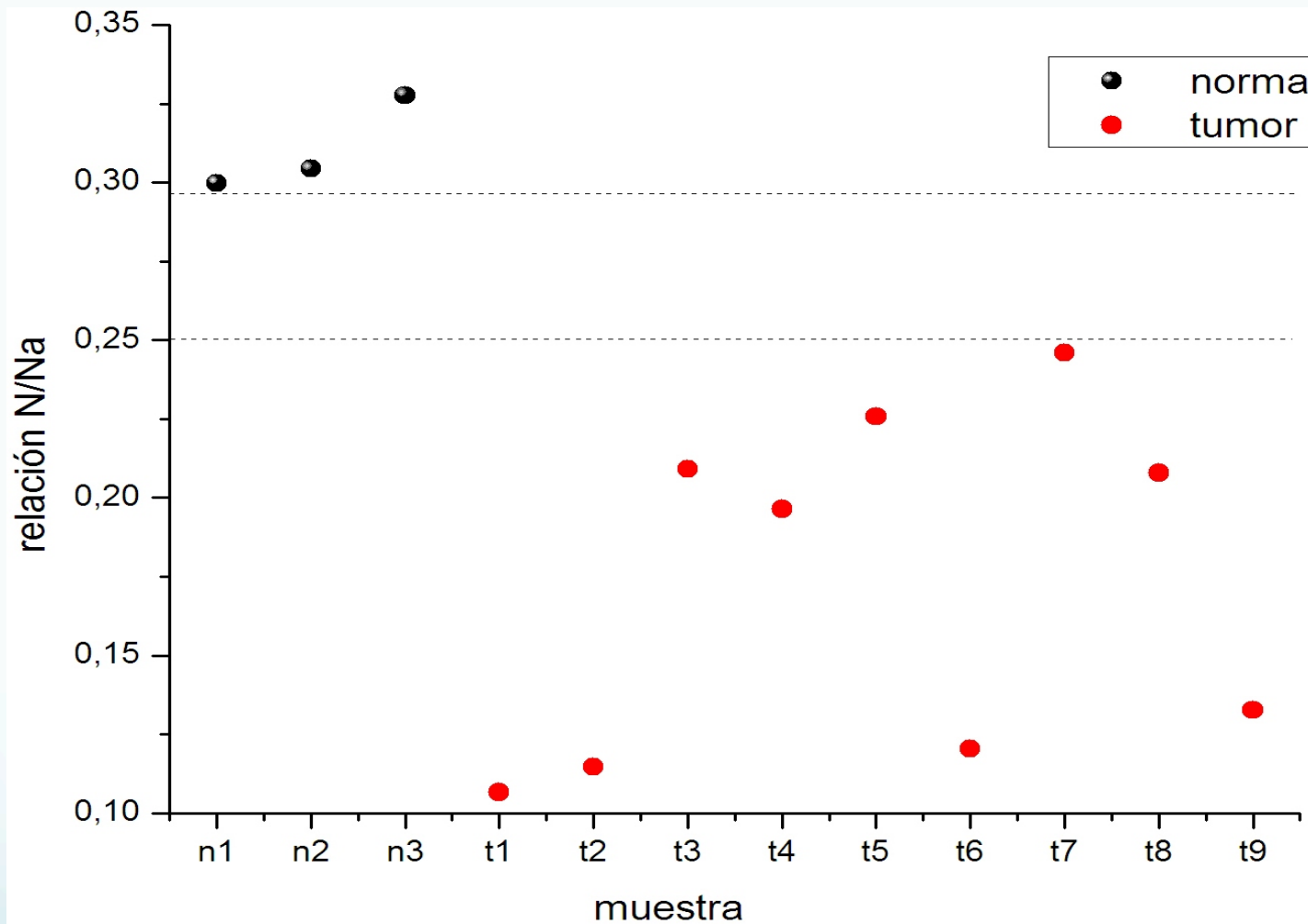
Espectros de tejido normal y maligno: Longitud de onda 1064nm, E=100mj/pulso, delay 2 μ s, gate 15 μ s, gain 100; acumula 10 pulso; atm: argón



Área promedio para Ca y N por muestra. Las muestras (n_1 , n_2 , n_3): son de tejido normal y las muestras (t_1 , t_2 ,... t_9): son compatibles clínicamente con una lesión escamosa intraepitelial de cérvix de alto grado (NIC III).

Relaciones de intensidad			
Relación	Tumor	Normal	
Ca 373.69/Na744.229	0,02753	0,06785	
K 769.896/Na744.229	0,03306	0,03019	
Mg 285.213/Na744.229	0,00213	0,00608	
N744.229/Na744.229	0,16564	0,30804	

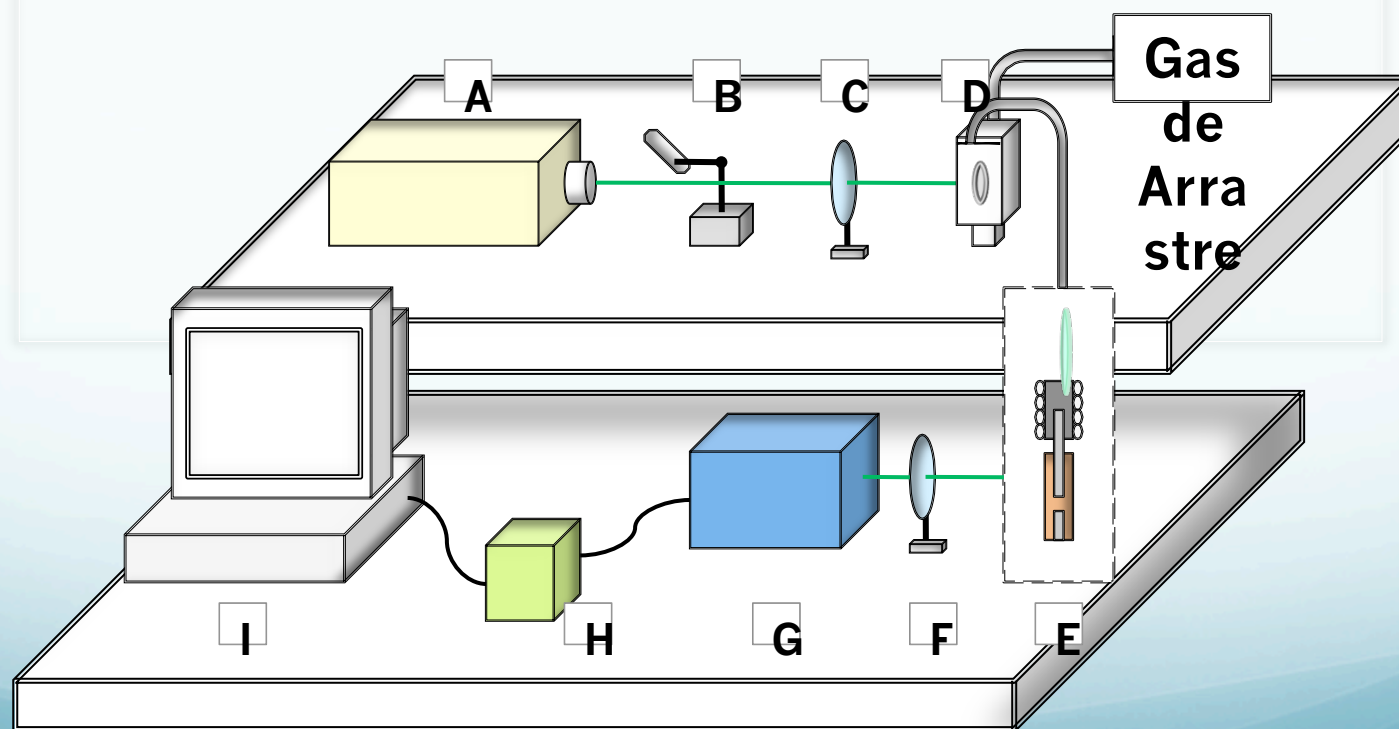
Intensidades Relativas de algunos elementos respecto al Na.



Relación de las intensidades de las líneas de N/Na para cada muestra.

ABLACIÓN LÁSER COMO MÉTODO DE MUESTREO DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS Y ANÁLISIS POR LA-ICP-AES

A.J. Castillo, R. Cabanzo, E. Mejía-Ospino

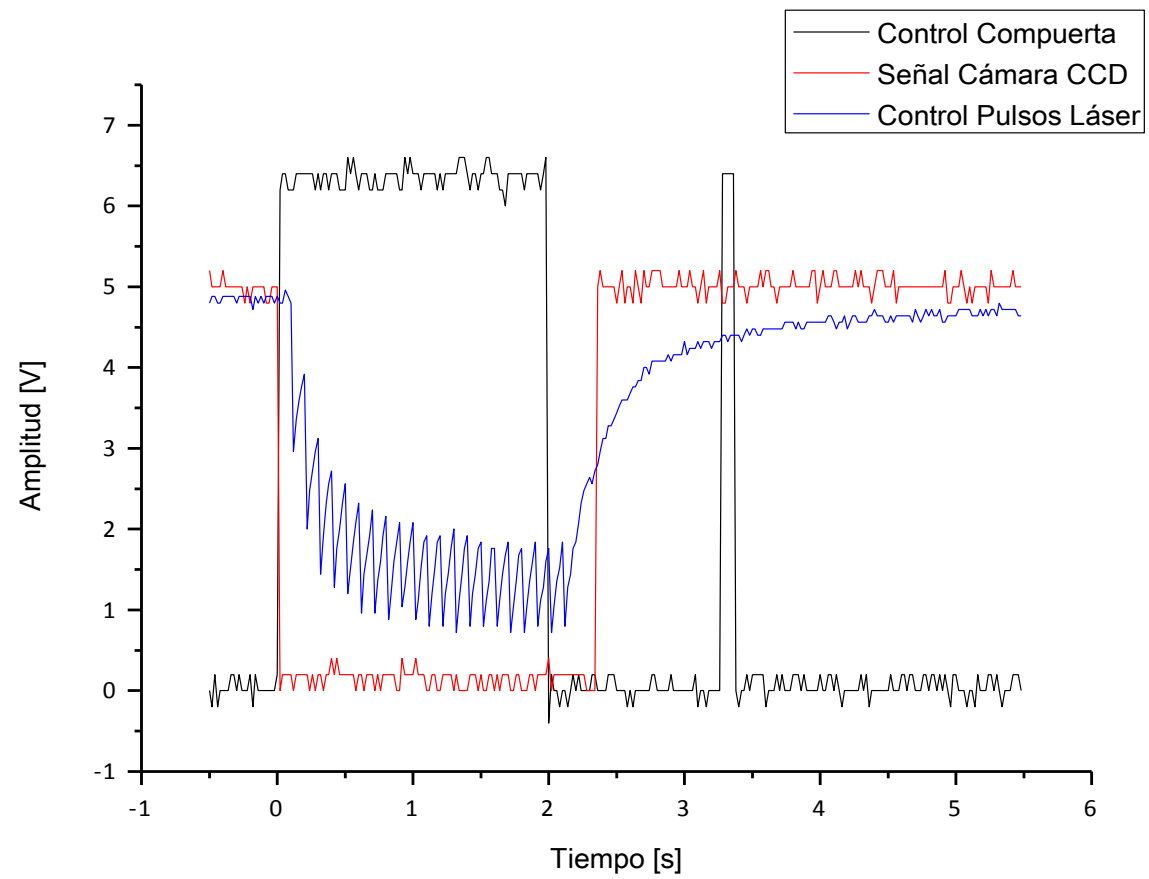




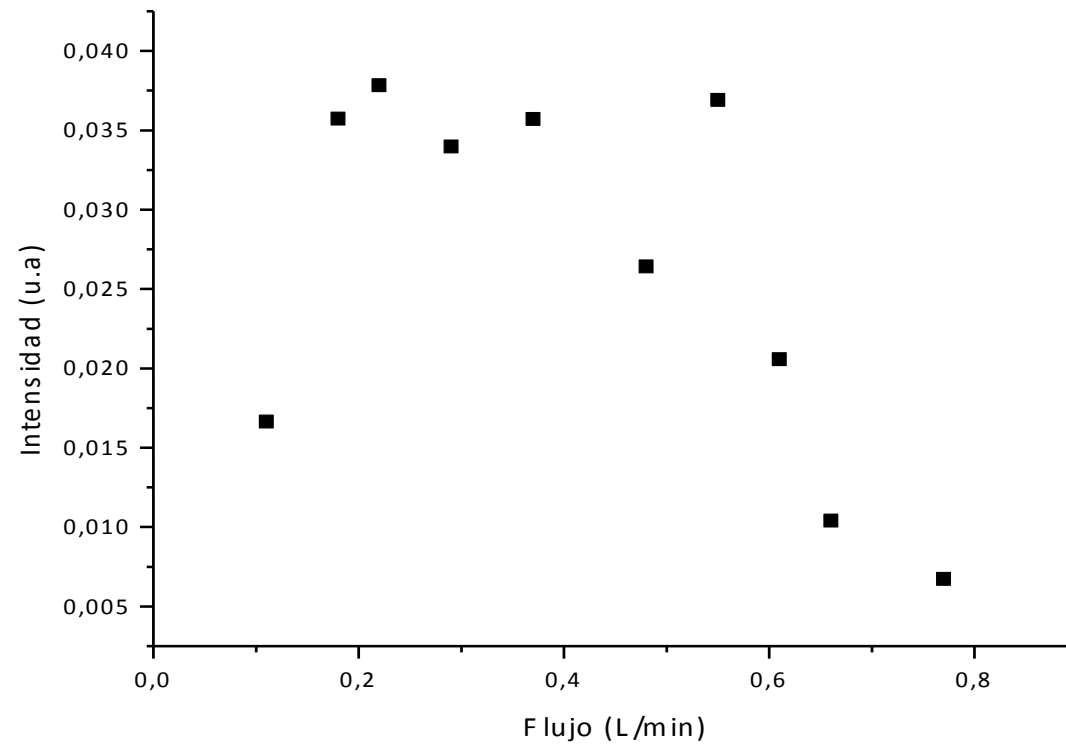
Plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP).

Parámetros experimentales

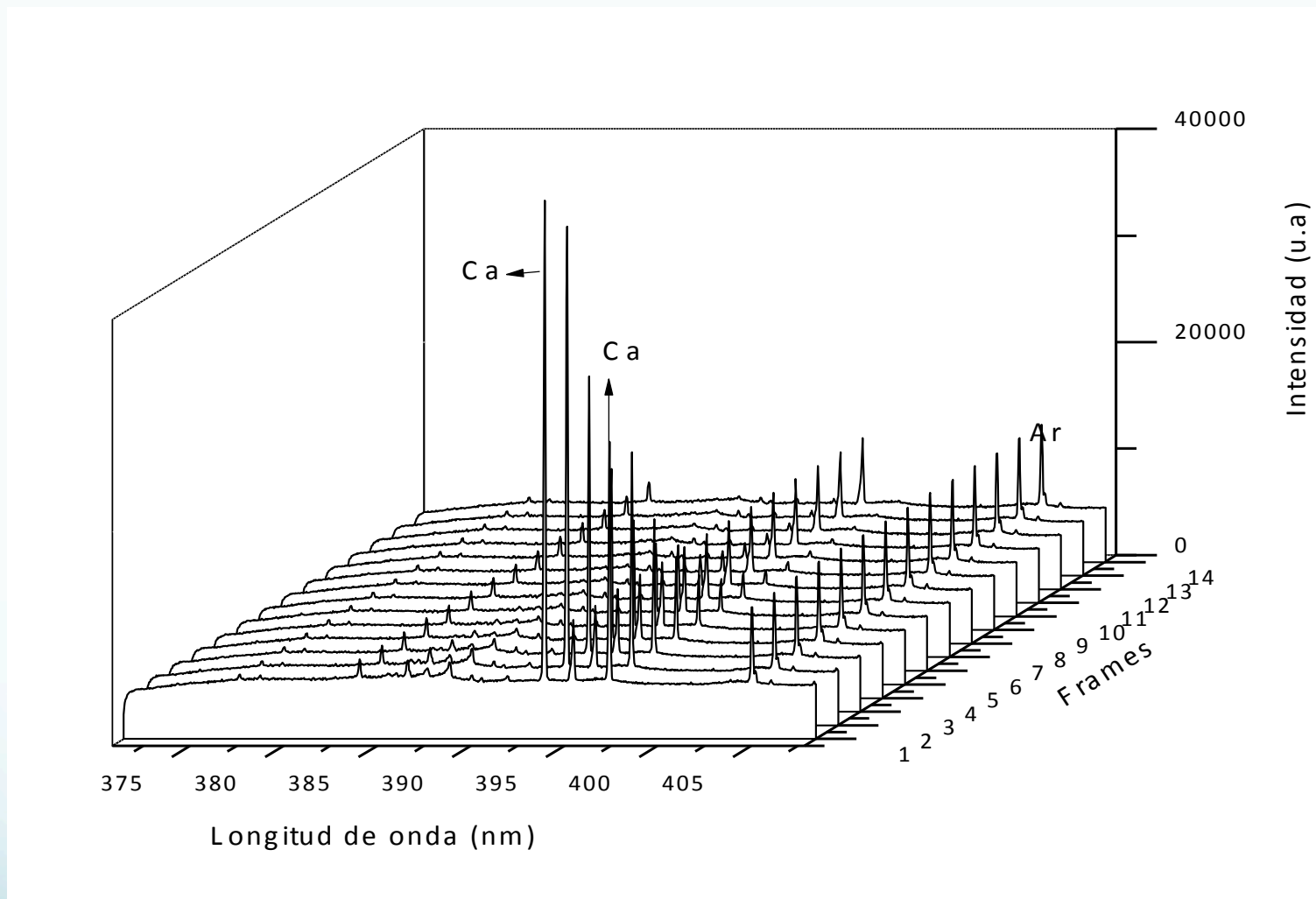
A. Láser Nd:YAG	Longitud de onda	Frecuencia	Ancho Temporal	Energía	Nº de Disparos	Tiempo de Exp.
	532nm	10Hz	8ns	40mJ	21	2s
B. Compuerta controladora de pulsos láser que inciden sobre la muestra						
C. y F. Sistema óptico (c. Lente cuarzo 10 cm distancia focal); (f. Lente cuarzo 20cm de distancia focal)						
D. Cámara de Ablación	Volumen		Material Ventanas			
	136cm ³		Zafiro			
E. Plasma ICP	Potencia	Flujos Ar:				
	1.2KW	Plasma		Argón de Arrastre		
		12L/min		0.55L/min		
G.Espectrómetro	DK480 de CVI Spectral Products					
H. Detector CCD	Princeton Instrument RTE/CCD 128/H (1024X128)					
I. PC						
Espectros	Nº de Espectros		Rango Espectral			
	15		200-770nm			



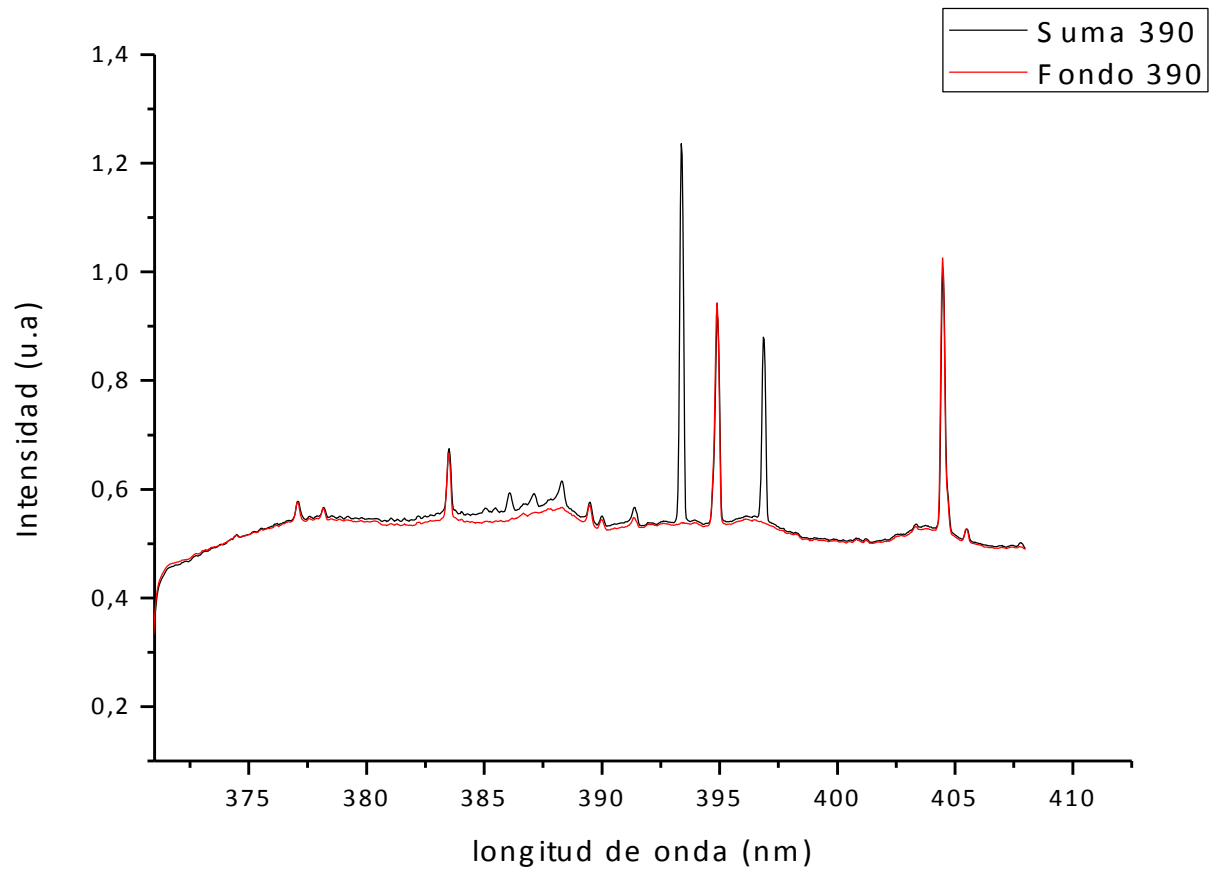
Control de pulsos láser sobre la muestra



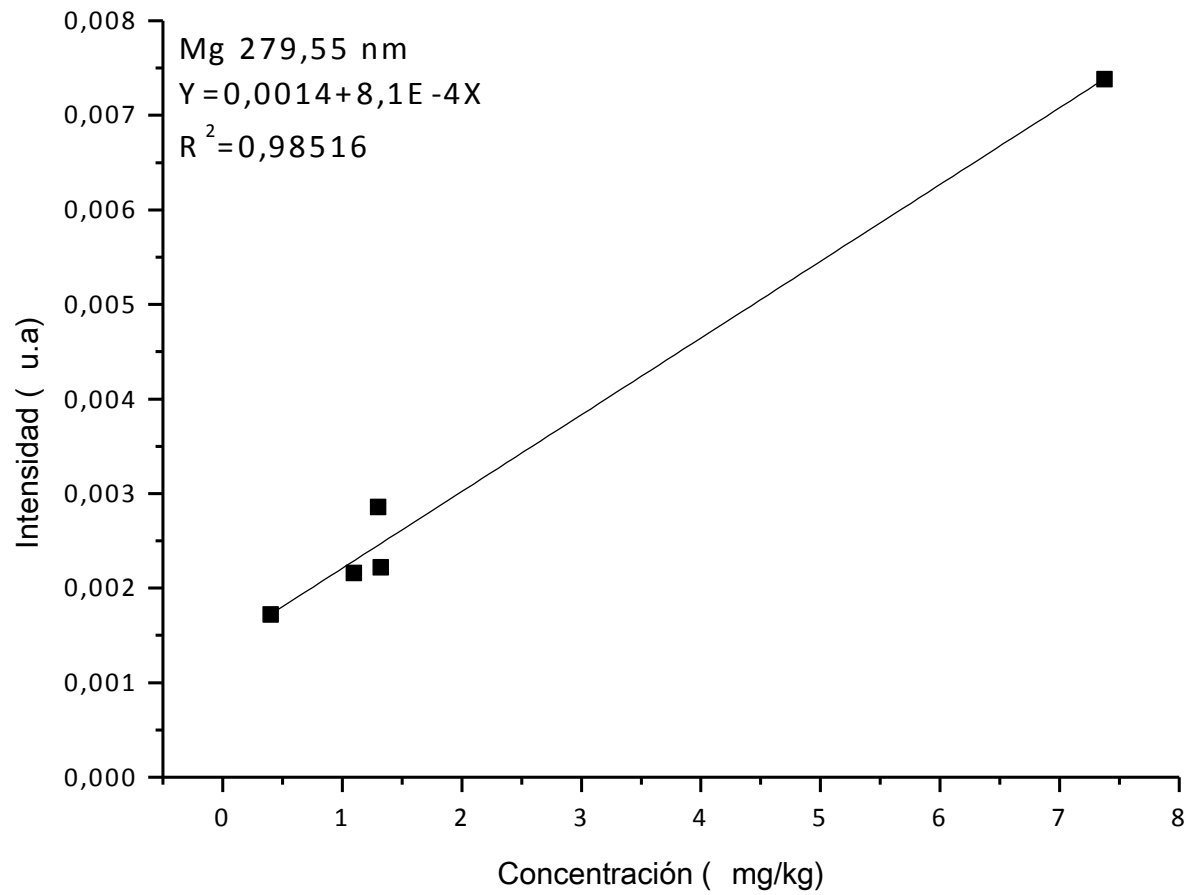
Intensidad la línea 393,37nm del Ca vs. variación del flujo de Ar portador



Espectros LA-ICP en la ventana espectral 390nm, frames 2 al 14



Espectro resta ventana 390nm



Curva de calibración de la Línea 279,55nm del magnesio

Elemento	M1	M2	M3	M4	M5
C	X	X	X	X	X
Mg	X	X	X	X	X
V	X	X	X	X	X
Ca	X	X	X	X	X
Sr		X		X	X
Fe	X	X	X	X	X
H	X	X	X	X	X
O	X	X	X	X	X
N	X	X	X	X	X

Elementos presentes en cada muestra