

Escuela Técnica Superior de Ingenieros
Industriales y de Telecomunicación

Universidad de Cantabria



Trabajo Fin de Máster

Estimación del CO₂ en aire mediante
espectroscopía de plasma inducida por
láser (LIBS)

Estimation of CO₂ in air using Laser-Induced Breakdown
Spectroscopy (LIBS)

Para acceder al Título de
*Máster Universitario en Ciencia e
Ingeniería de la Luz*

Autor: Luis Acosta Alfaro

Directores: Adolfo Cobo García
Jesús Mirapeix Serrano

Septiembre 2025

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mi madre Silvia a mi hermana María a mis hermanos Andre y Gabriel por su gran apoyo incondicional, siendo ellos mi soporte imprescindible a la distancia. Un agradecimiento de forma especial a quien fue en vida, mi querido padre Arnaldo, que desde el cielo ha sabido guiarme por el camino correcto. Este trabajo va dedicado en memoria de él.

También deseo agradecer a mis directores el Dr. Adolfo Cobo García, por abrirme las puertas del laboratorio dentro del grupo de Ingeniería Fotónica, por compartir sus conocimientos, por su constante apoyo, orientación y la confianza depositada en mi persona y, al Dr. Jesús Mirapeix Serrano por sus buenos consejos.

A mis compañeros y amigos Gabriel, Abelardo y Pablo por brindarme asistencia e interés en toda la etapa del Master.

Finalmente, quiero agradecer también, a todos los profesores e investigadores participantes en el Master de Ciencia e Ingeniería de la luz, tanto de la ETSIT y FC que de alguna forma contribuyeron en mi crecimiento profesional y con ello llevándome una buena experiencia de vida por mi estancia en Santander-España.

Trabajo realizado con los medios aportados por el proyecto PID2022-1372690B-C22, financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033/FEDER,UE

¡MUCHAS GRACIAS!!!!!!

Resumen

En este trabajo, se muestran resultados realizados con la técnica de espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) en la detección CO_2 en una muestra de aire, a temperatura ambiente y presión atmosférica a condiciones normales. Los espectros obtenidos por pulso láser simple bajo una radiación NIR de 1064nm con energía láser de 27J y 30J, revelaron principalmente líneas de emisión atómicas de nitrógeno, oxígeno, carbono, hidrógeno y trazas de argón con líneas espectrales de mayor intensidad correspondientes a N-I y O-I. En modo de pulso doble, se observó una mejora sustancial de las líneas espectrales, particularmente una intensificación de las líneas O-I (777.17, 777.38 nm) y N-I (868.05, 868.30 nm), evidenciando una mayor eficiencia en la generación de plasma debido al segundo pulso. Estos resultados sugieren que la dinámica de interacción láser-plasma inducida por el doble pulso favorece la ionización vinculada con la presencia de CO_2 .

Para pruebas con 100 ráfagas (15 disparos por ráfaga), al incrementar la concentración de nitrógeno, se evidenció una atenuación significativa de las líneas del carbono C-II y oxígeno O-I, sin un aumento notable en las líneas de N-I. Posteriormente, durante la expulsión del nitrógeno fuera de la celda, se observó un aumento progresivo en las intensidades de C-I y O-II, mientras que N-I mostró un descenso final de intensidad, mediante el análisis del cociente de intensidades N-I/O-I dado por el perfil de decaimiento cuasi exponencial, reflejando la tendencia hacia una atmósfera de composición natural con el paso del tiempo.

Asimismo, en condiciones de concentraciones superiores a 6000 ppm de CO_2 , se identificaron con mayor claridad líneas espectrales de C-I (833.51 nm), O-I y N-I, así como la aparición de una posible banda molecular de cianógeno CN. Los cocientes de intensidades de N-I/O-I (821.6.17, 844.6 nm), N-I/C-I (746.8, 833.5 nm) y N-I/C-II (746.8, 391.8 nm), exhibieron una mejor respuesta a la variación de ratio en el tiempo e indicaron una disminución de la concentración relativa de nitrógeno con respecto al oxígeno y carbono. Mientras un decremento progresivo de la concentración inicial de CO_2 en 5700 ppm, evidenció una disminución de las líneas de carbono y, en menor medida de oxígeno y nitrógeno. Por lo tanto, una herramienta clave en este estudio fue la evolución de las intensidades a través del análisis de cocientes de intensidades entre líneas seleccionadas como indicador de la variación en la concentración de CO_2 . Además, para diferentes tiempos de retardo (1 μs - 5 μs), se observó la formación de nuevas líneas espectrales como O-I (723.314 nm), O-I (715.78 nm) y líneas de Ar-I. Estos resultados confirman cierta dependencia de las emisiones de las especies atómicas más relevantes con la concentración de CO_2 existente en la composición atmosférica.

En todos los casos, la dinámica temporal del plasma controlado por los parámetros del láser tales como energía de bombeo, retardo, doble pulso, así como los cambios de concentración de los gases trazas en el aire, influyeron significativamente en la calidad y selectividad de la señal espectral. Siendo por ello potencialmente aplicables en sistemas de monitoreo atmosférico y en la cuantificación de CO_2 basada en la técnica LIBS.

Palabras clave: Espectroscopía LIBS, líneas atómicas, doble pulso láser, tiempo de retraso, gases atmosféricos.

Abstract

We report results obtained using LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy) for the detection of CO₂ in an air sample at room temperature and atmospheric pressure under standard conditions. The spectra acquired using single-pulse laser excitation under near-infrared NIR radiation at 1064 nm, with laser energies of 27 J and 30 J, revealed primarily atomic emission lines corresponding to nitrogen, oxygen, carbon, hydrogen, and trace amounts of argon. The most intense spectral lines were attributed to neutral nitrogen N-I and oxygen O-I.

Under double-pulse excitation mode, a substantial enhancement of the spectral lines was observed, particularly an intensification of O-I lines (777.17, 777.38 nm) and N-I lines (868.05, 868.30 nm), indicating increased plasma generation efficiency due to the second laser pulse. These results suggest that the laser-plasma interaction dynamics induced by the double pulse promote ionization processes associated with the presence of CO₂.

During experiments involving 100 bursts (15 shots per burst), an increase in nitrogen concentration resulted in significant attenuation of C-II and O-I emission lines, with no notable enhancement of N-I lines. Subsequently, during the nitrogen-purging phase, a progressive increase in the intensities of C-I and O-II lines was observed, while N-I emissions showed a final intensity decrease. This behavior was analyzed using the N I/O I intensity ratio, which followed a quasi-exponential decay profile, reflecting the system's trend toward a natural atmospheric composition over time.

Moreover, at CO₂ concentrations exceeding 6000 ppm, C I (833.51 nm), O-I, and N-I spectral lines became more distinctly observable, along with the possible emergence of a molecular CN (cyanogen) band. The intensity ratios N-I/O-I (821.6, 844.6 nm), N-I/C-I (746.8, 833.5 nm), and N-I/C-II (746.8, 391.8 nm) exhibited improved responsiveness to temporal variation and indicated a decreasing trend in the relative concentration of nitrogen with respect to oxygen and carbon. A progressive decrease in the initial CO₂ concentration from 5700 ppm led to a reduction in carbon emission lines, and to a lesser extent, oxygen and nitrogen lines.

A key analytical tool in this study was the evolution of selected line intensity ratios, serving as indicators of CO₂ concentration variation. Additionally, at different delay times (1 μ s – 5 μ s), new emission lines such as O-I (723.314 nm), O-I (715.78 nm), and Ar-I lines were observed. These results confirm a certain degree of dependence of the most relevant atomic species' emissions on the existing CO₂ concentration in the atmospheric composition.

In all cases, the temporal dynamics of the plasma governed by laser parameters such as pulse energy, delay time, and double-pulse configuration as well as the varying concentrations of trace gases in air, significantly influenced the quality and selectivity of the spectral signal. Thus, they are potentially applicable in atmospheric monitoring systems and in CO₂ quantification based on the LIBS technique.

Keywords: LIBS spectroscopy, atomic emission lines, laser double pulse, delay time, atmospheric gases.

Índice General

1. Introducción	1
1.1 Motivación	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Estructura del trabajo.....	3
2. Fundamentos de Espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS)	5
2.1 Técnica LIBS.....	5
2.1.1 Características de la técnica LIBS	5
2.1.2 Proceso de ablación	6
2.1.3 Ablación con pulsos cortos.....	7
2.1.4 Ablación con pulsos ultracortos	7
2.1.5 Mecanismos de ablación.....	8
2.2 Instrumentación de la técnica LIBS	10
2.2.1 Fuente de Excitación	10
2.2.2 Sistemas colectores de la radiación emitida por el plasma	13
2.2.3 Análisis de la radiación emitida por el plasma	14
2.2.4 Sistemas de detección de luz	17
2.3 Aplicaciones LIBS.....	18
3. Aspectos analíticos del LIBS.....	20
3.1 Análisis cualitativo mediante LIBS.....	20
3.1.1 Identificación cualitativa de la composición elemental de una muestra.....	20
3.2 Análisis cuantitativo mediante LIBS	21
3.2.1 Método con estándar interno	22
3.2.2 Métodos basados en parámetros físicos del plasma	23
3.2.3 Quimiometría	24
3.3 Límite de detección y cuantificación del LIBS	25
3.4 Procesamiento de Datos espectrales	25
4. LIBS para la Detección y Cuantificación de CO₂ Atmosférico	27
4.1 LIBS Aplicada al Análisis de Gases Atmosféricos.....	27
4.1.1 Procesos Físicos y Químicos en Plasma de Gas.....	27
4.1.2 Espectros Atómicos y Moleculares Característicos en Aire	28
4.2 Mecanismo de Detección de CO ₂	29
4.3 Características Espectrales Relevantes para el Análisis de CO ₂	30
5. Resultados experimentales y análisis.....	32
5.1 Procedimiento experimental.....	32
5.2 Resultados y discusión	34
6. Conclusiones y líneas futuras.....	73
Bibliografía.....	75

Índice de figuras

1.1. Publicaciones anuales realizadas con LIBS, referencia científica: <i>Scopus</i>	2
2.1. Morfología del plasma inducido y el efecto de la lente de enfoque.....	7
2.2. Diagrama simplificado de los niveles energéticos en un láser Nd:YAG.....	11
2.3. Esquema de un amplificador CPA, mostrando diferentes etapas de pulso y energía	11
2.4. Diferentes variantes geométricas de haces usadas para LIBS de doble pulso. (A) doble pulso colineal. (B) ortogonal de recalentado. (C) doble pulso ortogonal de chispa de pre-ablación	12
2.5. Esquema óptico de un espectrómetro Czerny-Turner	15
2.6. Configuración del espectrómetro Échelle Convencional.....	16
2.7. Arreglo óptico de un espectrómetro Czerny-turner cruzado	17
2.8. Esquema de un sensor CCD tipo lineal, donde se observan los distintos modos de transmitir los datos, (A)punto a punto. (B) línea por línea	18
2.9. Diversos escenarios en los que se ha aplicado con éxito LIBS	19
5.1. Láser de doble pulso Q-Switched Nd:YAG Lotis LS-2134D y panel de control	33
5.2. (A) Montaje experimental para la generación de plasma en muestra de aire (B) Detector de aire con sensor SGP30. (C) agua junto a sal de fruta para producir CO ₂	33
5.3. Representación del arreglo experimental para la medición de Espectros LIBS sobre una muestra de aire	34
5.4. Espectros de emisión LIBS promediado por todos los retrasos mezclados en una muestra de aire, del plasma generado por láser Nd: YAG en 1064nm.	35
5.5. Espectro de emisión pulso simple para la primera ráfaga de una muestra de aire	35
5.6. Espectros de emisión del H- α centrado en 653.23 nm, tiempo de retraso: 0ns.	36
5.7. Espectros de emisión del H- β centrado en 486.10 nm, tiempo de retraso: 0ns	36
5.8. Espectro de emisión del carbono con señal 833.5 nm, tiempo de retraso: 0ns	37
5.9. Espectros de emisión del oxígeno en las líneas atómicas centradas en 777.17 nm y 777.382nm, tiempo de retraso: 0ns	37
5.10. Espectros de emisión del oxígeno centrado en 844.62 nm, tiempo de retraso: 0ns	38
5.11. Espectros de emisión del oxígeno centrado en 715.78 nm, tiempo de retraso:0ns	38
5.12. Espectros de emisión del oxígeno centrado en 882.05 nm, tiempo de retraso:0ns	38
5.13. Espectro de emisión del oxígeno centrado en 407.57 nm, tiempo de retraso:0ns	39
5.14. Espectros de emisión del nitrógeno centrados en 744.3nm y 746.8 nm, tiempo de retraso: 0ns	39
5.15. Espectros de emisión del nitrógeno centrados en 818.81 nm ,821.62nm y 822.30 nm, tiempo de retraso: 0ns	40

5.16. Espectros de emisión del nitrógeno centrado en 862.98 nm, tiempo de retraso: 0ns	41
5.17. Espectros de emisión del nitrógeno centrados en 868.052 nm y 868.307 nm, con tiempo de retraso: 0ns	41
5.18. Espectros de emisión del nitrógeno centrado en 463 nm, tiempo de retraso: 0ns	42
5.19. Espectros de emisión del nitrógeno centrado en 500.5 nm, tiempo de retraso: 0ns	42
5.20. Espectros de emisión del Argón centrada en 794.81 nm, tiempo de retraso: 0ns	42
5.21. Espectros de emisión promediado por todos los tiempos de retrasos mezclados en una muestra de aire, por láser con doble pulsado, Nd: YAG en 1064nm.	44
5.22. Espectros de emisión (pulso doble) de carbono centrada en 391.99nm, tiempo de retraso: 0ns	45
5.23. Espectros de emisión (pulso doble) de oxígeno centrada en 777.17nm, tiempo de retraso: 0ns	45
5.24. Espectros de emisión (pulso doble) de oxígeno centrada en 777.382nm, tiempo de retraso: 0ns	45
5.25. Espectros de emisión (pulso doble) de oxígeno centrada en 844.652nm, tiempo de retraso:0ns	46
5.26. Espectros de emisión (pulso doble) de nitrógeno centrada en 821.62nm, tiempo de retraso: 0ns	46
5.27. Espectros de emisión (pulso doble) de nitrógeno centrada en 868.052nm, tiempo de retraso: 0ns	46
5.28. Espectros de emisión LIBS promediado por todos los tiempos de retraso - pulsos láser en muestra de aire, por láser con doble pulsado, Nd: YAG en 1064nm a 27J.	48
5.29. Espectros de emisión (pulso doble) de carbono centrada en 480.26nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.	49
5.30. Espectros de emisión (pulso doble) de oxígeno centrado en 777.17nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.	49
5.31. Espectros de emisión (pulso doble) de oxígeno centrado en 844.65nm, tiempo de retraso entre pulsos:2000ns.	49
5.32. Espectros de emisión (pulso doble) de oxígeno centrado en 407.46nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.	50
5.33. Espectros de emisión (pulso doble) de nitrógeno centrado en 868.05nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.	50
5.34. Espectros de emisión (pulso doble) de nitrógeno centrado en 868.30nm, tiempo de retraso entre pulsos en 2000ns.	50
5.35. Espectros de emisión LIBS promediado por todos los tiempos de retraso-pulsos láser en muestra de aire, por láser con doble pulsado, Nd: YAG en 1064nm a 30 J.	51

5.36. Espectros de emisión (pulso doble) de carbono centrado en 431.72 nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns	52
5.37. Espectros de emisión (pulso doble) de oxígeno centrado en 409.66 nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns	52
5.38. Espectros de emisión (pulso doble) de oxígeno centrado en 441.46 nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns	52
5.39. Espectros de emisión LIBS promediado de las 10 ráfagas, de muestra de aire en una celda, por láser con doble pulsado, Nd: YAG en 1064nm	54
5.40. Cociente de intensidades entre nitrógeno N-I centrado en 821.627nm y oxígeno O-I centrado en 844.652nm, evaluado en cada punto (10 ráfagas)	55
5.41. Espectro de emisión (pulso doble), primera ráfaga, con exceso de nitrógeno en muestra de aire.	55
5.42. Cocientes de intensidades: Líneas N-I en 868.052nm y C-II en 391.898nm. Líneas N-I en 868.052nm y O-II en 409.663 nm, evaluados en cada punto (10 ráfagas).....	56
5.43. Espectro de emisión LIBS (pulso doble) en la ráfaga 50, con reducción de nitrógeno en muestra de aire.	57
5.44. Cocientes de intensidades: Líneas N-I en 868.052nm y O-I en 777.17nm. Líneas N-I en 821.627nm y O-I en 844.652 nm. evaluados en cada punto (100 ráfagas).	58
5.45. Espectros de emisión (pulso doble) en muestra de aire, ráfaga 10, con exceso de CO ₂	59
5.46. Espectros de emisión (pulso doble) en muestra de aire, ráfaga 50, con exceso de CO ₂	59
5.47. Cocientes de intensidades: N-I en 821.627 nm y O-I en 844.652 nm. N-I en 746.879 nm y C-I en 833.514 nm. N-I en 746.879 nm y C-II en 391.898 nm. bajo saturación de CO ₂ en la celda, evaluados en (100 ráfagas)	60
5.48. Espectros LIBS - pulso doble sobre una muestra de aire, ráfaga 10. Espectros LIBS en muestra de aire, ráfaga 50. Ambos con reducción progresiva de CO ₂	61
5.49. Cocientes de intensidades: N-I en 821.627 nm y oxígeno O-I en 844.652 nm. N-I en 746.879 nm y C-I en 833.514 nm. O-I en 844.652 nm y C-I en 833.514 nm. todos, bajo reducción de CO ₂ y evaluados en cada punto (100 ráfagas).	62
5.50. Espectros LIBS - pulso doble sobre una muestra de aire, ráfaga 10. Espectros LIBS en muestra de aire, ráfaga 50. Ambos con reducción de CO ₂	63
5.51. Cocientes de intensidades: N-I en 821.627 nm y O-I en 844.652 nm. N-I en 746.879 nm y C-I en 833.514 nm. O-I en 844.652 nm y C-I en 833.514 nm, bajo reducción de CO ₂ en el aire y evaluados en cada punto (100 ráfagas)	64

Índice de tablas

2.1: Comparación de fuentes láser y estrategias de detección para LIBS Atmosférica.	13
3.1: Límites de detección de la técnica LIBS de algunos elementos.	25
5.1: Comparación de intensidades entre líneas espectrales principales de la composición atmosférica a diferentes tiempos de retraso	43
5.2: Comparación de intensidades entre líneas espectrales principales de la composición atmosférica a diferentes tiempos de retraso por láser pulso doble	47
5.3: Comparación entre líneas espectrales de oxígeno y nitrógeno de mayor intensidad vinculados a CO ₂ en el aire a diferentes tiempos de retraso por láser pulso doble	47
5.4: Comparación entre líneas espectrales de las especies de mayor intensidad vinculadas a CO ₂ en el aire a diferentes tiempos de retraso entre los dos pulsos láser.	51
5.5: Comparación entre líneas espectrales de oxígeno y carbono vinculadas a CO ₂ en el aire, variando tiempos de retraso entre pulsos láser, energía de pulso 160mJ.	53
5.6: Comparación entre líneas de oxígeno y nitrógeno de mayor intensidad vinculados a CO ₂ en aire variando tiempos de retraso, doble pulso con energía de pulso 160mJ	53
5.7: Especies atómicas de mayor intensidad vinculados a CO ₂ en el aire dentro de la celda para la primera ráfaga mediante láser pulso doble.....	54
5.8: Especies atómicas de mayor intensidad vinculados a CO ₂ en el aire con incremento de nitrógeno dentro de la celda, para la primera ráfaga, por láser pulso doble.	56
5.9: Especies atómicas de mayor intensidad vinculados a CO ₂ en el aire con reducción de nitrógeno dentro de la celda para las ráfagas 10, 50 y 100 por láser pulso doble.	57
5.10: Especies atómicas de mayor intensidad encontradas en el aire con alta concentración de CO ₂ dentro de la celda para las ráfagas 10 y 50 mediante láser pulso doble.....	59
5.11: Especies atómicas y molecular de mayor intensidad encontradas en la muestra de aire con disminución de CO ₂ en la celda para ráfagas 10 y 50 por láser pulso doble.	63
5.12: Especies atómicas y molecular de mayor intensidad encontradas en el aire con disminución de CO ₂ en la celda, para ráfagas 10, 50 y 100 por láser pulso doble.	65

Introducción

1.1 Motivación

La Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS, por sus siglas en inglés) ha surgido como una técnica analítica potente y versátil basada en la espectroscopía de emisión atómica (AES), la cual utiliza un plasma generado por láser como fuente de vaporización, atomización y excitación en caliente. **(1)**. El análisis posterior de la luz emitida por este plasma transitorio permite determinar la composición elemental de la muestra. **(2)**.

Fue en 1962 la primera vez que se hizo referencia clara a lo que sería la técnica actual, el interés se centraba principalmente en la física básica de la formación del plasma, en donde se empleaba el láser para “ablacionar”, una muestra provocando una microemisión de material **(3)**. En esa década se informó sobre LIBS al calcular la temperatura electrónica y la densidad numérica, dos parámetros fundamentales de caracterización del plasma.

Las aplicaciones de LIBS crecieron exponencialmente a principios de 1980, especialmente sus capacidades analíticas se han hecho más evidentes. Esto se debe a importantes avances tecnológicos en los componentes (láseres, espectrómetros, detectores) utilizados en los instrumentos LIBS, así como a la necesidad emergente de realizar mediciones en condiciones inviables con las técnicas analíticas convencionales. Algunos de estos avances hacen referencia al uso de los espectrómetros *Echelle*, los cuales permitieron la detección simultánea multielemental en una región espectral de 200 a 1000 nm **(4)**, así como el análisis cuantitativo sin calibración (CF-LIBS) basado en el cálculo de la temperatura del plasma y la densidad electrónica, propuesto por Palleschi et al. fue empleado para evitar el uso de materiales de referencia estándar. **(5)**. Mientras que la comercialización de láseres pulsados de femtosegundos a principios de siglo abrió un campo completamente nuevo tanto en la ablación láser como en la LIBS, con numerosos mecanismos e interacciones complejas entre la luz láser y las muestras que deben comprenderse para explotar al máximo sus posibilidades analíticas. **(6)**

Por otro lado, La creciente preocupación por el “cambio climático” requiere técnicas avanzadas de monitorización de los constituyentes atmosféricos, en particular de los gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO₂). La medición precisa de las concentraciones y flujos de CO₂ es fundamental para comprender la dinámica climática, verificar los inventarios de emisiones y evaluar las estrategias de mitigación. **(7)**.

Si bien las técnicas establecidas como la espectroscopia infrarroja no dispersiva (NDIR) y la cromatografía de gases proporcionan alta precisión para mediciones puntuales, LIBS al tener la capacidad de detectar casi todos los elementos (incluidos elementos ligeros como C, H, N, O) ofrece el potencial para análisis remotos e *in situ* sin necesidad de extracción de muestras, lo que la convierte en una candidata atractiva para ciertos escenarios de detección atmosférica y su potencial para mediciones remotas o a distancia. **(8)**. Asimismo, se han desarrollado estrategias avanzadas de diagnóstico de plasma que proporcionaron información básica sobre los parámetros que influyen en los plasmas producidos por láser, por ejemplo, estos análisis sirvieron para conocer el rol que desempeña la composición química de la atmósfera en la que se expande el plasma. En cuanto a las posibles aplicaciones de la técnica LIBS, desde sus inicios las publicaciones usando la técnica LIBS han seguido un incremento exponencial.

En la Figura 1.1, se observa la tendencia desde los años noventa hasta la actualidad, gracias a su enorme versatilidad.

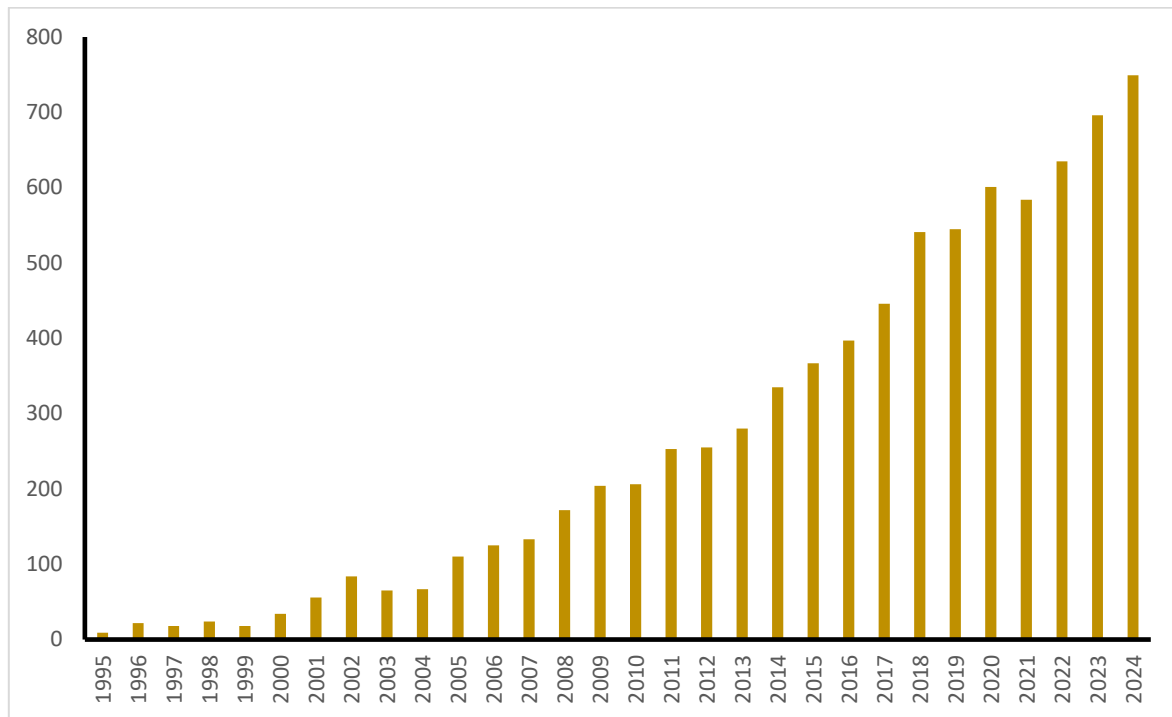


Figura 1.1. Publicaciones anuales realizadas con LIBS. Resultado de la búsqueda realizada en la página de referencia científica: Scopus

En ese sentido, el mayor conocimiento fundamental, junto con los avances en óptica e instrumentación, han ampliado las capacidades de la técnica hasta el punto de que algunos desafíos analíticos modernos solo pueden abordarse eficazmente utilizando LIBS, convirtiéndola en una herramienta en constante evolución.

1.2 Objetivos

- Analizar las metodologías existentes, rangos de concentración estudiados vinculados al estado actual de la investigación sobre la estimación de CO₂ en aire empleando la técnica LIBS.
- Identificar los parámetros experimentales críticos de LIBS que influyen en la precisión y sensibilidad de la medición de CO₂ en el medio ambiente.
- Diseñar un sistema LIBS optimizado para la caracterización espectral de gases presentes en el aire, con énfasis en componentes relacionados con el gas de CO₂.

- Establecer condiciones experimentales óptimas, con el fin de maximizar las señales relacionada con el CO₂ y minimizar el ruido espectral.
- Identificar las señales espectrales características asociadas al CO₂ y sus fragmentos atómicos en las emisiones generadas en el plasma inducido.

1.3 Estructura del trabajo

En esta sección se detalla la estructura de trabajo, al presentar un contexto más detallado del documento. Este trabajo se organiza en seis capítulos. A continuación, se ofrece una breve descripción de cada uno de los capítulos.

El capítulo 1 “Introducción” establece el contexto general de la investigación, comenzando con una exposición sobre la importancia del CO₂ como gas de efecto invernadero y su impacto en el cambio climático. Seguidamente, se menciona la espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS) como una alternativa prometedora y algunas técnicas actuales de detección de CO₂. Finalmente, se define los objetivos del documento y se delinea la estructura de los capítulos subsiguientes.

El capítulo 2 “Fundamentos del LIBS” hace un recorrido a la explicación de los principios físicos subyacentes a la técnica en cuestión, tales como sus características, ventajas y limitaciones, el proceso de ablación láser, la formación del plasma inducido por el láser haciendo mención a los parámetros experimentales que influyen en la formación y las características del plasma, como la energía del láser, la longitud de onda, la duración del pulso y el tiempo de retardo. Así como la emisión de radiación atómica y molecular por parte de los componentes de la muestra. También, se abordarán los componentes clave de un sistema LIBS típico, incluyendo la fuente láser, el sistema de focalización, el sistema de recolección de luz, el espectrómetro y las potenciales aplicaciones de esta técnica.

El capítulo 3 “Aspectos Analíticos de LIBS” se explora los aspectos cruciales para la aplicación analítica. Inicialmente dentro del análisis cualitativo dado en la identificación y clasificación de las muestras, la relación entre la intensidad de las líneas espectrales emitidas y la concentración de los elementos presentes en la muestra. Se explican los fenómenos de autoabsorción, y el efecto de la matriz. Asimismo, el aspecto cuantitativo se discuten diferentes métodos y las estrategias para la calibración del sistema LIBS, incluyendo el uso de estándares y la aplicación de métodos quimiométricos. Finalmente, se aborda brevemente los límites de detección, la precisión y la exactitud de la técnica, así como los factores que pueden afectar la reproducibilidad de las mediciones y el factor del procesamiento de los espectros.

El capítulo 4 “LIBS para la detección y cuantificación de CO₂ atmosférico” está centrado específicamente en la aplicación de LIBS para el análisis de gases, y en particular, del CO₂ en aire. Se describirán los procesos físicos y químicos experimentales específicos para el muestreo de gases y la evolución de plasma en una atmósfera gaseosa. También, se explorarán los mecanismos desarrollados para la detección y cuantificación de CO₂, incluyendo el uso de relaciones de intensidad de líneas atómicas o moleculares, y la posible interferencia de otros componentes atmosféricos (N₂, O₂, CN, humedad). Finalmente, se discutirán las líneas espectrales características del carbono y el oxígeno, así como sus líneas moleculares existentes en el espectro LIBS de una muestra de aire que contiene CO₂.

El capítulo 5 “Resultados experimentales y análisis” presenta los resultados obtenidos de la investigación experimental. Se detallará la configuración experimental específica utilizada para la estimación de CO₂ en aire. Se mostrarán los espectros LIBS adquiridos bajo diferentes condiciones experimentales y para diferentes concentraciones de CO₂. Un análisis de datos para la identificación y cuantificación de las líneas espectrales de interés, así como la elaboración de curvas de calibración y la determinación de los límites de detección y cuantificación. Finalmente se discutirán los resultados obtenidos durante la experimentación realizando una evaluación crítica en comparación con los objetivos planteados y la bibliografía existente.

En el capítulo 6 “Conclusiones y líneas futuras” se exponen las principales conclusiones derivadas de la investigación destacando los logros alcanzados en la estimación de CO₂ por LIBS. Además, se abordan las limitaciones de la metodología propuesta y se presentan posibles vías para futuras investigaciones, las cuales podrían incluir la exploración de nuevas configuraciones instrumentales, la implementación de algoritmos de procesamiento de datos más avanzados o la aplicación de la técnica en escenarios reales de monitoreo.

Fundamentos de Espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS)

2.1 Técnica LIBS

2.1.1 Características de la técnica LIBS

La espectroscopia de ruptura inducida por láser, más conocida por su acrónimo LIBS, es una técnica analítica que desempeña un papel clave en el análisis elemental de una amplia gama de muestras al permitir la identificación de átomos neutros, iones, fragmentos moleculares diatómicos y triatómicos simples mediante el registro de la luz emitida por un plasma **(9)**, por ello es reconocida por tener un enfoque analítico multielemento.

Esta técnica desde su descubrimiento hasta la actualidad, ha demostrado tener características dentro de un amplio espectro al determinar en diferentes medios y bajo diversas condiciones. Dado que el plasma se forma mediante radiación óptica enfocada, la LIBS presenta numerosas ventajas sobre las técnicas analíticas AES convencionales tales como:

- Requiere una preparación mínima o nula de la muestra, lo cual proporciona un análisis rápido y gastos de reactivos menores. **(10)**
- Análisis no destructivos: destrucción mínima de la muestra es mínima y, se aplica por igual a sólidos, líquidos, gases y aerosoles.
- Permite realizar análisis elementales tanto in situ como a distancia mediante instrumentos LIBS portátiles y de instalación independiente, así como de analizar muestras de firma remota sin preparación previa. **(1)**
- Efectúa un análisis multielemental en simultáneo sobre varios elementos.
- Presenta acoplamiento a otras técnicas tal como en espectroscopia Raman que permite detectar moléculas y grupos funcionales. **(11)**

Entre las limitaciones típicas de la técnica se encuentran lo siguiente:

- Efectos de interferencia, incluyendo los fuerte efectos de matriz que condicionan los análisis. **(12)**
- El uso de radiación láser, sobre todo pulsada, implica variación en la energía emitida dada por las fluctuaciones de la señal pulso a pulso, y por tanto del plasma resultante, lo cual finalmente limita la reproducibilidad. **(5)**
- La interacción variable plasma-sólido entre diferentes eventos, dificulta la obtención estándares adecuados.

- Los altos límites de detección (LOD), varían de un elemento a otro dependiendo del tipo de especie y la instalación experimental usada lo que dificulta considerablemente las aplicaciones basadas en el LIBS cuantitativo.

2.1.2 Proceso de ablación

El término ablación se refiere al proceso a través del cual una pequeña cantidad de materia es removida y evaporada de la superficie de un material mediante la irradiación con un haz láser de suficiente energía, donde este proceso de ablación está acompañado por la generación de una emisión óptica y sonido.

La emisión de luz se produce porque el material que interactúa con el láser es vaporizado violentamente, se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos, estos se excitan e ionizan formando así un plasma **(13)**. Como se mencionó anteriormente, para lograr ello la energía del láser debe ser suficientemente alta como para romper el umbral de ablación del material, formando rápidamente la vaporización. Este plasma generando es extremadamente caliente con temperaturas que oscilan en torno a los 15000 K **(14)**. Este aumento abrupto de la temperatura conlleva también a un incremento igualmente violento de la presión, del orden de 10^8 Pa, marcando de esa forma una diferencia de presiones entre la zona del plasma y la atmósfera que rodea a este y, acompañado de una onda de choque sonora. En algunos casos, el registro de dicha onda es detectada por la técnica conocida como LAIP (*Photoacoustic Induced by Laser Ablation*), la cual puede ser empleada como método en la determinación de umbrales de ablación láser. **(15)**

Asimismo, el umbral de ablación es un parámetro que se define como la mínima potencia por unidad de área necesaria para producir ablación de un material. Este parámetro no solo depende de las características y propiedades del material, sino también de las características de la emisión del láser, particularmente la duración del pulso y la longitud de onda de irradiación. Mientras que, Las propiedades del material que determinan los valores de irradiancia umbral depende de su absorbancia a la longitud de onda de irradiación, el tipo de enlace químico que lo caracteriza, así como de su tensión de evaporación **(16)**. Por ejemplo, el umbral para un metal típico está alrededor de los 0.5 GW/cm^2 , y en el caso de materiales orgánicos está en torno a los 2 GW/cm^2 . Cuando se opera con láseres de pulsos cortos es frecuente calcular los umbrales de ablación en términos de fluencia láser, definida como la energía del pulso por unidad de área J/cm^2 .

En el fenómeno de ablación se destaca dos posibles mecanismos que explicarían tal fenómeno, uno por pulsos cortos y el otro por pulsos ultracortos, diferenciándose por la duración del pulso láser incidente. en el plasma las colisiones entre electrones y fotones, así como los procesos térmicos están en el orden de los picosegundos, y por tanto en función de la duración del pulso láser, su interacción con el material y el plasma inducido es diferente y el proceso de ablación se produce de forma distinta. En caso de pulsos cortos, que explicamos en el siguiente apartado, son de duración típicamente en el orden de pocos nanosegundos, esto hace que el haz láser interactúe con el material y el plasma inducido generando efectos térmicos, haciendo a este tipo de láseres los más habituales y empleados en LIBS debido entre otros aspectos a su menor coste como a su mayor facilidad de uso.

2.1.3 Ablación con pulsos cortos

La ablación con láseres de pulsos cortos, se trata de pulsos cuya duración supera los tiempos de termalización, en donde la energía electromagnética es transferida a los electrones instantáneamente, y por tanto siguen ganando energía durante toda la duración del pulso transfiriéndola a los alrededores, generando así cráteres que suelen no tener límites perfectamente definidos. Es posible apreciar material solidificado sobre los bordes y en el fondo del cráter proveniente de la propia ablación. El principal mecanismo que rige este proceso es denominado ablación térmica o sublimación directa. Inicialmente se produce la fusión del material y seguidamente una explosión del mismo, donde los electrones e iones se encuentran en equilibrio térmico implicando que el material extraído no solo proviene de la zona irradiada sino también de los alrededores afectados por el calor.

Normalmente la región de ablación suele ser de mayor superficie y volumen que el cráter formado, por lo que zona afectada por el calentamiento no solo se manifiesta superficialmente, sino también volumétricamente hacia el interior del material. Por ejemplo, en un material cristalino al evidenciar zonas amorfas. Esto ocurre debido a que, el haz láser incidente presenta una duración temporal mayor que el tiempo de difusión térmica del calor en el material. **(17)**

Durante los primeros nanosegundos de vida del plasma generado por láseres de pulsos cortos, existe interacción con la zona final del pulso láser que lo generó, dicha interacción genera una disminución en la eficiencia de la energía depositada sobre la muestra, es decir, una reducción de la eficiencia de ablación **(1)**. Sin embargo, esta reducción del calentamiento del plasma puede ser mejor para las LIBS, debido a que la mayoría de las aplicaciones de LIBS en el orden de los nanosegundos emplean longitudes de onda en el infrarrojo, donde la absorción del plasma es fuerte. De cualquier modo, la presencia del plasma afecta el proceso de ablación, aunque no se encuentre presente durante el pulso láser, el plasma se logra establecer.

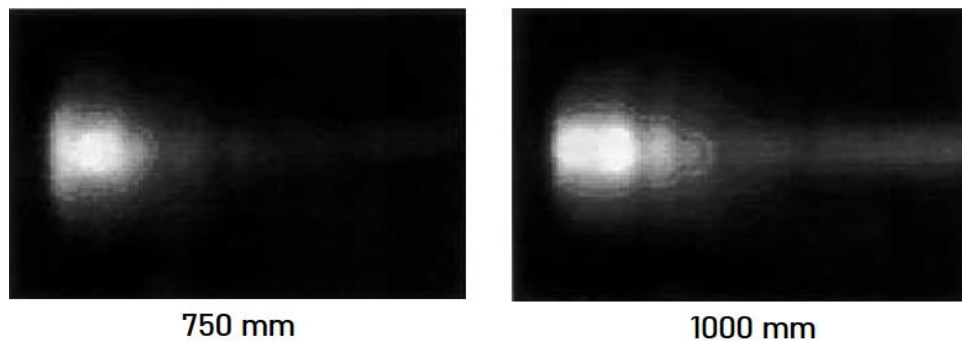


Figura 2.1. Imagen de la morfología del plasma inducido y el efecto que produce la lente de enfoque. **(1)**

2.1.4 Ablación con pulsos ultracortos

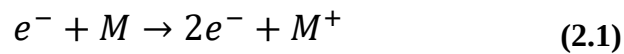
Son pulsos producidos por láseres de femtosegundos, representan una situación diferente al caso con pulsos cortos. Tiene la característica de que su duración es varios órdenes de magnitud menor que el tiempo de las colisiones entre electrones, fotones y de difusión del calor en los materiales. Durante la ablación con pulsos de femtosegundos los cráteres adoptan una forma más definida y con escasa cantidad de material solidificado en las proximidades del plasma. En este caso, el material ablacionado solo proviene de la zona irradiada, por lo que no se ve afectado por las zonas colindantes y, la cantidad ablacionada dependerá de la profundidad de penetración del haz y de su diámetro.

El proceso para describir la ablación producida con pulsos láser de femtosegundos en un material aislante o semiconductor cuya irradiancias y longitudes de onda del láser son del orden de aproximadamente 10^{13} W/cm² y 800nm respectivamente, se puede dividir en dos etapas. Primero, durante los primeros 10fs, aparece el mecanismo de absorción multifotónica, dado por la elevada densidad de fotones presentes en el haz láser, permitiendo transiciones de electrones a la banda de conducción. Con ello, dicho mecanismo primario genera los portadores de carga requeridos para que se produzca la ablación **(18)**. En una segunda etapa, el pulso láser interactuaría con los electrones de la banda de conducción en un tiempo del orden de 100fs favoreciendo el incremento de su energía hasta aproximadamente los 100 eV, mientras que, los iones se mantienen a temperatura ambiente. **(19)**. Bajo estas condiciones los electrones, que se encuentren a mayor temperatura que los iones, serán candidatos a transferir su energía a estos últimos mediante interacciones coulombianas, dando lugar a la denominada explosión de Coulomb **(20)**. Seguidamente y como consecuencia de este mecanismo, la superficie del material se calienta cambiando de fase en unos pocos picosegundos luego de que comienza la irradiación con el láser. En ese instante el material se evapora muy rápidamente y por ello es expulsado bruscamente de la superficie. En el caso de la ablación con láseres de picosegundos, esta suele ser tratada empleando un mecanismo intermedio el cual representa una combinación entre la ablación con láser de pulsos cortos y el láser de pulsos ultracortos.

2.1.5 Mecanismos de ablación

En ambos casos, tanto para los pulsos cortos y ultracortos, los principales mecanismos que sustentan el plasma generado son la ionización/recombinación y la excitación por impacto electrónico. Un primer mecanismo para la producción el fenómeno de ablación es cuando se requiere de la presencia de electrones fácilmente disponible, los cuales provienen de la propia muestra o de partículas de impurezas que se encuentran en la atmósfera circundante, dichos electrones durante la ablación son excitados por el campo eléctrico de los fotones del haz láser, esto estimula un movimiento que los lleva a colisionar con otros electrones. **(21)**. De este modo un electrón excitado, genera un nuevo electrón libre, estos a su vez interactuarán con el campo eléctrico de los fotones y cada uno de ellos genera nuevos electrones generando una reacción en cascada, la cual provocaría una concentración de electrones aumentando exponencialmente con el tiempo.

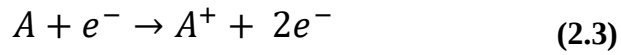
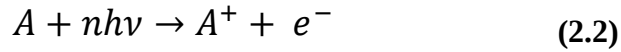
El mecanismo involucrado se denomina *ruptura en cascada*, expresado en la siguiente ecuación.



Dónde: M y M^{+} representa la muestra objeto y muestra ionizada respectivamente, e^{-} viene a ser un electrón libre iniciador de la ruptura en cadena. Además, este mecanismo se da bajo las condiciones en que los electrones deben adquirir la energía necesaria para poder ionizarse y, la existencia de al menos un electrón libre disponible en el volumen focal donde incide el haz láser.

El segundo mecanismo obedece a un proceso complejo denominado *ionización multifotónica* (MPI). Se inicia cuando la absorción de varios fotones supera la energía de ionización del material generando la producción de electrones libres lo que facilita la sucesiva ionización de átomos del material. En el caso de semiconductores, esta condición permite la migración de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Además, la presencia de los primeros electrones libres puede ser debidos a posibles impurezas de la especie con una baja energía de ionización en el punto focal del láser.

Por tanto, las colisiones entre los electrones libres y los átomos neutros, son los protagonistas de la producción de una cascada de electrones y la consecuente generación de un plasma. Este proceso se aprecia en el siguiente esquema.



Dónde: A y A^+ , representan un átomo y un ion respectivamente provenientes del material y, $nh\nu$ es la energía de n fotones incidentes. En general, el proceso de ablación es complejo y no se puede realizar una separación clara entre un tipo de mecanismo u otro, sino que ambos coexisten.

Otro fenómeno brevemente mencionado en la ablación de pulsos ultracortos y a tener en cuenta es la explosión de Coulomb, **(22)**, el cual se manifiesta cuando los electrones expulsados no son remplazados instantáneamente por los electrones próximos, esto crea una diferencia de carga superficial en donde los iones sufren una gran repulsión. Si la repulsión electrostática sobrepasa la energía de enlace, los iones son expulsados del material restableciéndose la neutralidad, este proceso es frecuente en el caso se emplee materiales dieléctricos y semiconductores. **(23)**. De manera que, tanto los dos mecanismos de ablación, así como el fenómeno de explosión de coulomb están altamente influenciados por el tipo de material bajo análisis, así como de las características del láser de excitación en su longitud de onda y la duración del pulso.

Un aspecto importante en los primeros instantes de la generación de plasma y cuando se utilizan pulsos cortos aparece el denominado efecto *Bremsstrahlung*, el cual produce un continuo de radiación que impide la observación de líneas atómicas e iónicas del plasma, haciendo necesario generar un retardo entre la formación del plasma y la adquisición del espectro. También, otro efecto destacable es la reflexión parcial del haz láser por parte del plasma, conocido como apantallamiento, se manifiesta cuando el gas ionizado se expande hacia los alrededores calentando las capas de gas adyacentes y haciéndose opaco al haz láser incidente e impidiendo así la llegada de la radiación sobre superficie de la muestra. Este efecto aparece con mayor frecuencia al emplear un láser que opera en el infrarrojo frente a otros que están en el rango del ultravioleta **(24)**.

Por otro lado, una de las principales ventajas de la técnica LIBS es la posibilidad de ser aplicado a muestras en cualquier estado de agregación tales como en fase sólida, en muestras líquidas, gases y aerosoles de gases. Un factor de importancia es el umbral de ablación, por ejemplo, el umbral de ablación de líquidos por lo general es superior al encontrado en los sólidos, básicamente se da porque existe una menor sección de ablación que dificulta la formación del plasma a través de mecanismos multifotónicos **(25)**. En caso de trabajar con gases los umbrales de ablación son aún más altos, para gases puros, la cantidad de electrones libres en la zona focal del láser es muy baja, por consiguiente, la producción del plasma no se ve favorecida.

Asimismo, la presencia de impurezas bien sean líquidos o partículas en el gas (aerosoles) pueden producir diferentes zonas susceptibles de inicio del plasma que finalmente colapsan en un único plasma, favoreciendo el inicio de la ablación. En líquidos, un efecto particular que favorece la formación del plasma es el llamado efecto de *autofocalización*, al generar un aumento en la irradiancia y favoreciendo la ablación.

2.2 Instrumentación de la técnica LIBS

En este apartado se describe un sistema LIBS típico para el análisis de gases atmosféricos los cuales consta de tres componentes principales: una fuente láser en régimen pulsado para la generación de plasma, los sistemas ópticos para la entrega del haz láser, la recolección de luz, y un espectrómetro debidamente acoplado a un detector para el análisis espectral **(26)**. Las elecciones específicas para estos componentes impactan significativamente el rendimiento, coste y adecuación del sistema para el despliegue en campo.

2.2.1 Fuente de Excitación

La fuente láser debe entregar pulsos con suficiente energía e irradiancia para superar el umbral de ruptura del aire. **(26)**. Los tipos de láseres como fuente de excitación más comúnmente empleadas en experimentos LIBS son los láseres de pulsos cortos, aunque también existe un incremento en el uso de láseres de femtosegundos. Dentro de los láseres de pulsos cortos (orden en nanosegundos), los utilizados son los láseres de estado sólido, concretamente Nd:YAG.

Láseres Nd : YAG

Los láseres de granate de itrio y aluminio dopado con neodimio (Nd:YAG) son conocidos por su robustez y fiabilidad. Se trata de un láser de 4 niveles donde el sistema de bombeo se produce a través de una lámpara flash de gas Xe que opera entre 800-820nm. Su principal línea de emisión se encuentra a una longitud de onda de 1064.14nm. Además, estos láseres pueden operar a otras longitudes de onda mediante dobladores de frecuencia o la adición de cristales no lineales, pudiendo generar su segundo armónico 532nm, tercero 355nm y hasta un cuarto armónico a 266nm **(27)** ya que las longitudes de onda más cortas a veces pueden ofrecer ventajas en términos de eficiencia de acoplamiento o reducción del fondo continuo y permitiendo la posibilidad de trabajar en la región del IR, visible o UV. **(28)**

Estos láseres pueden emitir un tren de pulsos largos denominados de régimen libre (*free running*) o en un pulso corto de nanosegundos (*Q-switch*), por tanto, la energía de salida varía en función del sistema de generación de pulsos utilizado. Si usamos el modo de régimen libre es posible generar pulsos del orden de 100-1000 μ s con energías que oscilan entre los 0.1 a 100 J, consiguiendo potencias de salida de hasta 100 kW **(27)**. Típicamente la fuente láser Nd:YAG generan pulsos que operan en modo *Q-switch*, en donde se obtienen pulsos con una duración entre 5 y 20 nanosegundos con energías pico de 0.01 y 1 J, lo que produce potencias de emisión que pueden ir desde los 10 MW hasta los GW.

Este mecanismo *Q-switch* puede ser de dos tipos: dispositivo de tipo activo, generalmente consisten de un cristal tipo KDP (KH₂PO₄) que posee propiedades electro-óptica, este precisa de una diferencia de potencial externa para funcionar. Mientras que, el dispositivo de tipo pasivo, no requieren de estimulación externa y se caracteriza por dejar pasar la radiación cuando han alcanzado la saturación, así como de tener la posibilidad de emitir múltiples pulsos con unos cuantos microsegundos de separación entre ellos.

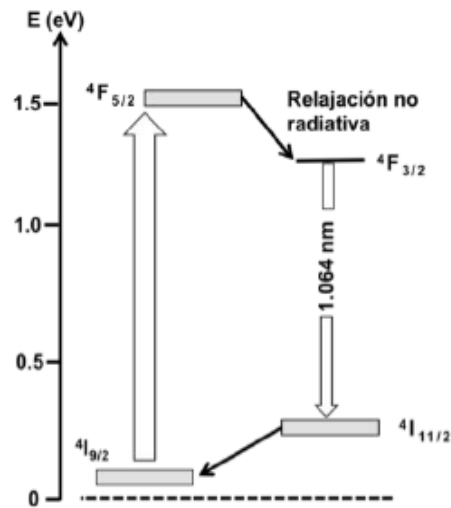


Figura 2.2. Diagrama esquemático simplificado de los niveles energéticos en un láser Nd:YAG (1)

Láseres de Femtosegundos: (fs)

El sistema de femtosegundos que más se ha utilizado son los láseres de Ti: zafiro, los cuales producen pulsos ultracortos en el rango de 30-150 fs (28). Estos láseres fs son generalmente más complejos, caros y pueden producir intensidades de señal generales más bajas en comparación con los láseres de nanosegundos con energías de pulso similares. Estos láseres están compuestos por un oscilador de femtosegundos y un amplificador regenerativo. Dicho oscilador puede ser bombeado por un láser Nd:YAG operando en 532nm o bien por un diodo láser, este produce pulsos de baja energía del orden de los nJ y una alta frecuencia de repetición. sintonizando a una longitud de onda de 800nm la duración temporal de los pulsos a la salida del oscilador suele estar a centena de fs, así la función básica de estos pulsos es alimentar el amplificador regenerativo con el fin de aumentar la energía del pulso. Es instructivo mencionar que, los pulsos ultrarrápidos no pueden amplificarse directamente debido a que sus potencias pico suelen exceder los umbrales de daño de los componentes ópticos utilizados durante el proceso de amplificación, frente a ello se emplea un sistema láser como lo es un amplificador regenerativo de pulsos CPA. (29)

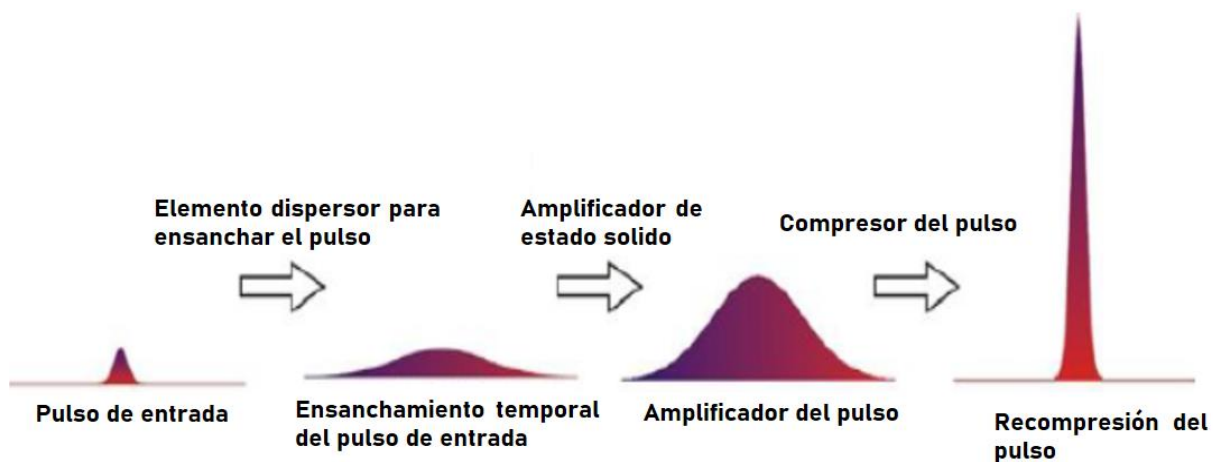


Figura 2.3. Esquema de un amplificador tipo CPA. Mostrando las diferentes etapas de las duraciones de pulsos y energías que se requieren en este tipo de sistemas. (29)

LIBS de Doble Pulso: (DP-LIBS)

Una forma diferente de implementar la técnica LIBS la cual permite mejorar algunos parámetros analíticos, como las señales de emisión típicamente débiles obtenidas de gases es utilizar múltiples pulsos láser como método de excitación. En este contexto, la técnica LIBS de doble pulso se emplea un segundo láser aplicado con un cierto retardo de tiempo (microsegundos a nanosegundos) respecto del primero para re-excitar la región donde el primer pulso generó el plasma. Aunque la excitación con doble pulso puede ser aplicada o bien empleando dos láseres y un generador de retardo electrónico, o bien usando una misma fuente láser que emite dos pulsos con un retardo del orden de las decenas de microsegundos (30). En una configuración *colineal*, ambos pulsos viajan por la misma trayectoria; el primer pulso puede crear el plasma inicial y el segundo pulso lo recalienta, aumentando la intensidad de la emisión. En una configuración *ortogonal*, los pulsos llegan desde diferentes direcciones. Lo destacable del DP-LIBS es que puede mejorar significativamente las relaciones señal-ruido, no obstante, añade complejidad al sistema láser y al control de temporización (28).

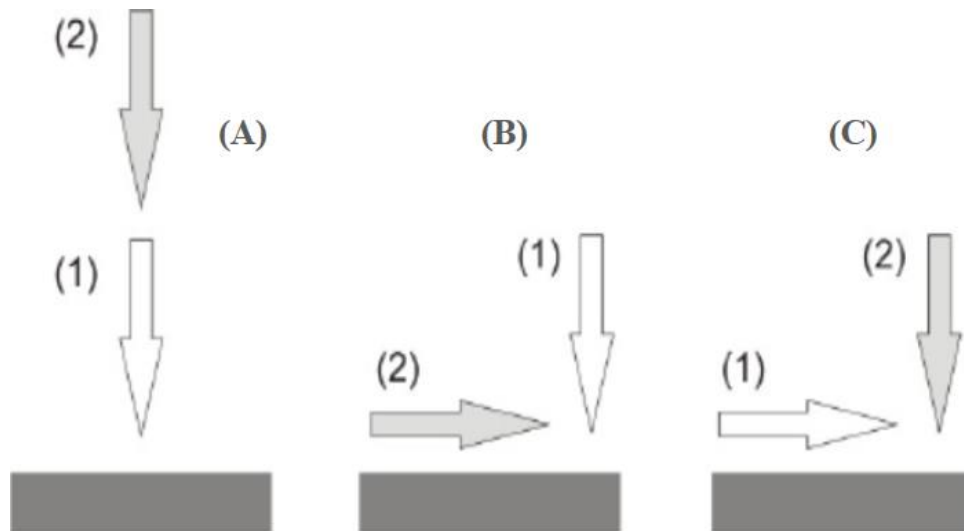


Figura 2.4. Diferentes variantes geométricas de haces usadas para LIBS de doble pulso. **(A)** Configuración de doble pulso colineal, ambos pulsos están enfocados en el mismo punto sobre la muestra. **(B)** Configuración ortogonal de recalentado, en la que una chispa de aire es formada después de la ablación, el primer pulso abla el material y el segundo pulso interactúa con el plasma generado. **(C)** Configuración de doble pulso ortogonal de chispa de pre-ablación, en la cual un plasma de aire es formado por encima de la superficie de la muestra antes de la ablación, el primer pulso abla el aire modificando la superficie del material y el segundo pulso genera la ablación del material. (12)

Característica	Nd:YAG	Femtosegundo
Longitud de onda típica	1064, 532, 355, 266nm	800nm (Ti: Z) 1030 - 1550 nm (fibra)
Duración del pulso	Nanosegundos (ns)	Femtosegundos (fs)
Física de interacción con el plasma	Dominada por procesos térmicos	No térmica, eyección directa de electrones
Fondo continuo	Alto, especialmente en tiempos tempranos	Generalmente más bajos
Intensidad de señal relativa	Generalmente más fuerte	Generalmente más débil
Tipo de detector adecuados	ICCD	CCD, ICCD
Pros para detección atmosférica	Tecnología robusta, señales fuertes	Continuo reducido, detección Potencial si puerta temporal
Contras para detección atmosférica	Requiere puerta temporal, mayor continuo	Mayor coste, complejidad. Señales potencialmente más débiles.
Coste	Moderado a alto	Alto a muy alto

Tabla 2.1: Comparación de fuentes láser Comunes y estrategias de detección asociadas para LIBS Atmosférica. (26),(28)

2.2.2 Sistemas colectores de la radiación emitida por el plasma

La recolección de la luz que se genera en el plasma, como consecuencia de la interacción del láser focalizado con el material, debe ser dirigida hasta el sistema de análisis de la radiación de la forma más eficiente posible evitando pérdidas de intensidad. Esta recolección generalmente se realiza empleando varias estrategias experimentales, los más habituales son algunos de los siguientes sistemas:

- El plasma emite luz isotrópicamente para ello se utilizan ópticas de recolección como un sistema de lentes enfocan la radiación emitida por el plasma, espejos o telescopios, para reunir la mayor cantidad posible de esta luz y dirigirla hacia el sistema de detección, es decir, la rendija de entrada del espectrómetro (monocromador). (31)
- A menudo, la luz recolectada se acopla a una fibra óptica, que la transmite al espectrómetro, proporcionando flexibilidad en la disposición del instrumento, la cual recoge directamente la radiación de emisión del plasma y la conduce al monocromador. El uso de fibras simplifica el proceso de la colección de la luz, no obstante, la luz recogida contiene información espectral limitada espacialmente y que es proporcional a la porción del volumen del plasma recogido, la cual viene dada por el ángulo descrito por la apertura numérica de la fibra. Además, otra desventaja que presenta es la disminución de la resolución espectral del sistema de detección, esto debido a que no es posible utilizar la rendija de entrada del monocromador porque emplea la fibra para llevar la luz hasta el monocromador, con lo cual la resolución del instrumento de detección será menor si comparamos con el caso de enfocar la luz con un sistema de lentes y emplear el menor tamaño posible de rendija del monocromador. Por consiguiente, si se requiere de una mayor resolución posible por parte del instrumento de detección y con el fin de determinar constantes espectroscópicas de los parámetros del plasma, entonces el sistema de recolección más adecuado son los sistemas compuestos por lentes.

- Si al efectuar el experimento requerimos determinar la composición cualitativa o cuantitativa de un material, es viable utilizar la fibra, dado que y en este caso, la resolución no es un factor determinante, debido a que el objetivo es poder identificar líneas de emisión espectral, lo que puede ser realizado sin mayores inconvenientes mediante el uso de fibra óptica. Además, para conseguir una recolección de luz eficiente a distancias de metros o más, se requiere una óptica de gran apertura (telescopios) y una alineación cuidadosa con la ubicación del plasma **(26)**. La presencia de turbulencia atmosférica y la absorción/dispersión también pueden atenuar la señal recolectada para trayectorias largas. Estos factores atmosféricos plantean desafíos significativos de diseño óptico en la técnica LIBS limitando los rangos alcanzables y las intensidades de señal.

2.2.3 Análisis de la radiación emitida por el plasma

Los sistemas de análisis de la luz pueden estar basados en filtros interferenciales o espectrómetros. Los sistemas que usan filtros, transmiten luz en un rango acotado de longitudes de onda en aproximadamente 10 nm. En el caso de los espectrómetros, permite la obtención de un espectro relacionando la intensidad de emisión del plasma generado por ablación con su longitud de onda. Este instrumento consta de un espectrómetro y un detector, donde el espectrómetro forma el espectro, mientras que el detector se utiliza para medir la intensidad de diversas líneas. **(10)**. Asimismo, los parámetros más importantes de cualquier espectrómetro están determinado por su rango espectral, la resolución y tiempo mínimo de adquisición de radiación o tiempo de integración. La resolución espectral de la mayoría de los espectrómetros se encuentra en el rango de microsegundos. Un espectrómetro con un amplio rango espectral se utiliza para la detección de múltiples elementos. Por tanto, nuestro espectrómetro debería ser capaz de abarcar el máximo rango espectral posible para considerar las emisiones del máximo número de elementos posibles y con una resolución suficientemente alta como para poder distinguir entre líneas de emisión muy próximas.

En la actualidad existe un gran número de espectrómetros comercialmente disponibles, estos pueden ser de diverso tipo por lo que a continuación se describen en detalle.

Espectrómetro Czerny-Turner

Son los espectrómetros más habituales en LIBS. La configuración óptica que emplean estos monocromadores inicia cuando la radiación proveniente del plasma ingresa por la ranura de entrada y es colimada por un espejo para luego el haz incidente dirigirse hacia una red de difracción, la cual permite la separación de la luz incidente en las diferentes longitudes de onda de la luz que la componen. Una vez la luz es separada en función de sus diferentes longitudes de onda, la luz difractada incide sobre un segundo espejo que proyecta y enfoca la radiación hacia la ranura de salida del monocromador y después hacia el detector. **(32)**

Los espectrómetros modernos tienen la posibilidad de ser equipados con varias redes de difracción de diferentes características. De manera que, el uso de redes de difracción con muchas líneas permite altas resoluciones espectrales, ya que una sola red puede tener un gran número de líneas por mm, pero disminuye el rango espectral del espectrómetro. Por el contrario, redes de difracción con pocas líneas permiten rangos espectrales amplios con menor resolución. En la realización de experimentos LIBS, la aplicación específica que se requiera decidirá qué tipo de red de difracción resulta la más propicia para el experimento.

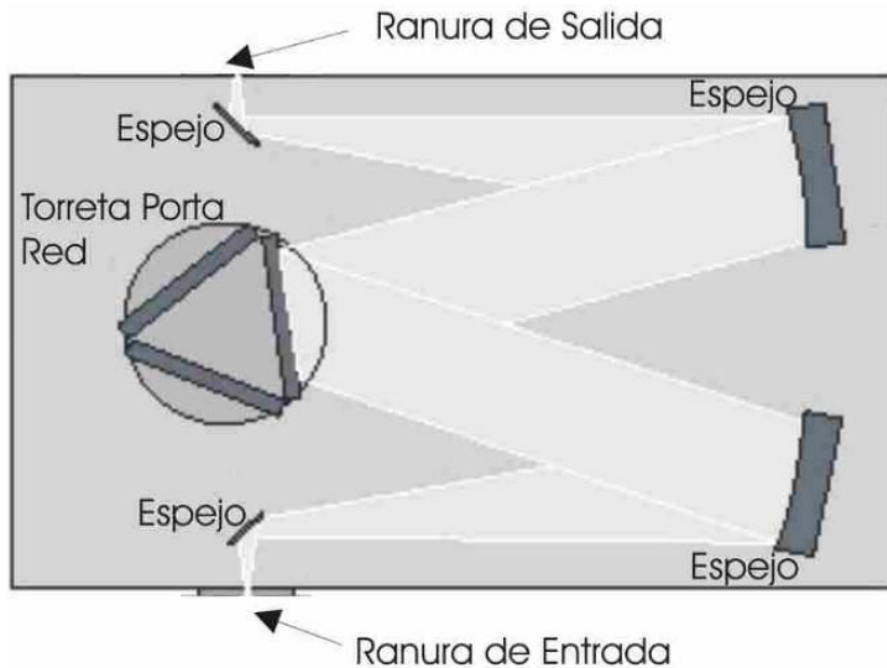


Figura 2.5. Esquema óptico de un espectrómetro Czerny-Turner. (33)

Espectrómetro Echelle

Estos espectrómetros son equipos que han supuesto un gran avance en la espectroscopia debido a su gran versatilidad, debido a que permite trabajar con un rango espectral entre 180 a 1100 nm y con una resolución que suele ser del orden de los 0.3 nm. Consiste en una serie de espejos y lentes para recolectar y poder dirigir la radiación a una red de difracción con diferentes ranuras y anchuras de tamaño similar a la longitud de onda de la luz. Dicha radiación incidente es difractada y un segundo elemento dispersivo perpendicular a la red Échele actúa como un "dispersor cruzado" en la trayectoria del haz. (34)

Estos equipos resultan especialmente útiles en experimentos LIBS, donde se está tratando con muestras desconocidas y por tanto es necesario obtener la mayor cantidad de información espectral posible. Siendo en este caso de gran utilidad el amplio rango espectral que presentan estos equipos. Otra ventaja importante de los espectrómetros *Echelle* en relación a los del tipo *Czerny-Turner* es que no presentan partes móviles lo cual otorga no solo una gran robustez, sino que facilita su implementación en sistemas de campo y a nivel industrial. No obstante, su precio suele ser superior a los espectrómetros *Czerny-Turner* y es necesario el uso de lámparas para su calibración diaria.

Por el contrario, las desventajas de estos espectrómetros es que son caros y el software de control del equipo es de elevada complejidad todo ello respecto de los equipos tipo *Czerny-Turner*. Esto debido a que la información espectral se obtiene a partir de los distintos órdenes de difracción, los que tienen intensidades diferentes entre sí, es preciso ponderar esas diferentes intensidades, mediante un algoritmo matemático que dé cuenta de esa diferencia de intensidades.

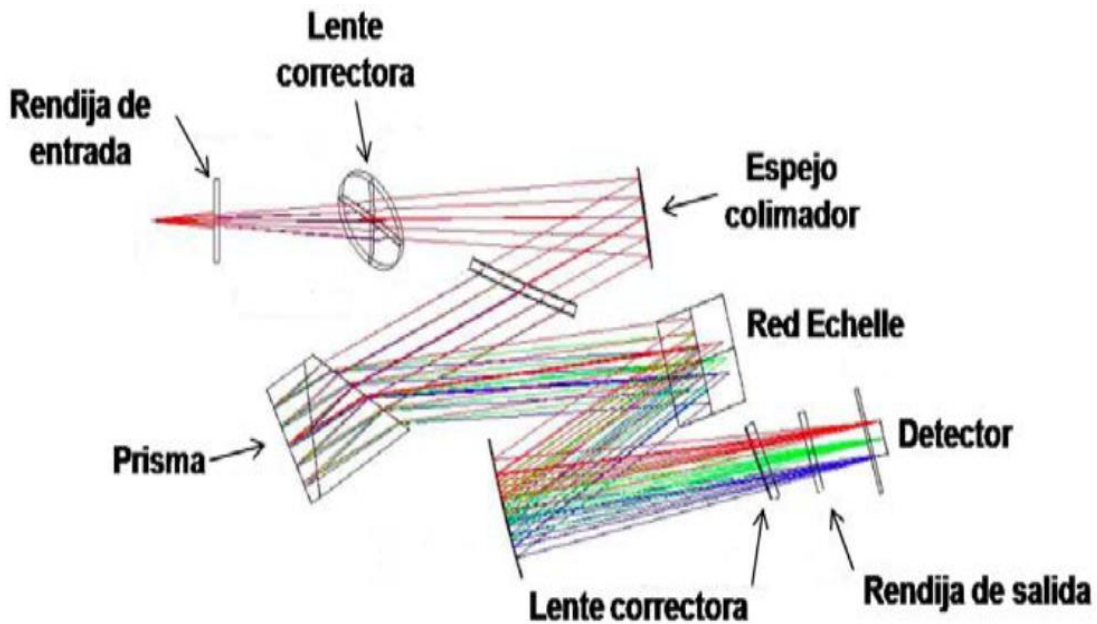


Figura 2.6. Configuración del espectrómetro Échelle Convencional. (34)

Espectrómetro Cross-Czerny Turner.

Debido a la necesidad de generar equipos capaces de llevar a cabo medidas en campo, la miniaturización de los sistemas LIBS tiene una gran importancia para el desarrollo de sistemas portátiles. Los espectrómetros han de ser por tanto robustos, portátiles, no tengan partes móviles y con un consumo bajo de electricidad. Entre los espectrómetros compactos destacan sobre el resto los de tipo *Czerny-Turner con haz cruzado*. La configuración óptica de estos espectrómetros es similar a un espectrómetro *Czerny Turner* excepto que el haz de luz en el interior se “cruza”, lo que le da el nombre a este instrumento, donde dicho cruzamiento permite reducir notablemente su tamaño.

Estos espectrómetros poseen una red de difracción que no está montada sobre una torreta, sino que esta fija, así como el tamaño de la rendija de entrada está fijado por el fabricante, permitiendo obtener un espectro en un determinado rango espectral. Dicho rango espectral y la resolución del espectrómetro se seleccionan en función de la necesidad modificando la red de difracción. Además, estos espectrómetros a diferencia de los anteriores no presentan una rendija de salida, ya que el mismo se encuentra en el interior del equipo. En la mayoría de los casos, suelen incorporados detectores de tipo CCD lineal, sobre el cual y dependiendo de la configuración se puede adaptar una lente cilíndrica sobre el frente del detector para mejorar la recolección de luz. En general el rango y resolución del *Cross-Czerny Turner*, lo hace apto para realizar experimentos LIBS donde se requiera obtener información de tipo cualitativa.

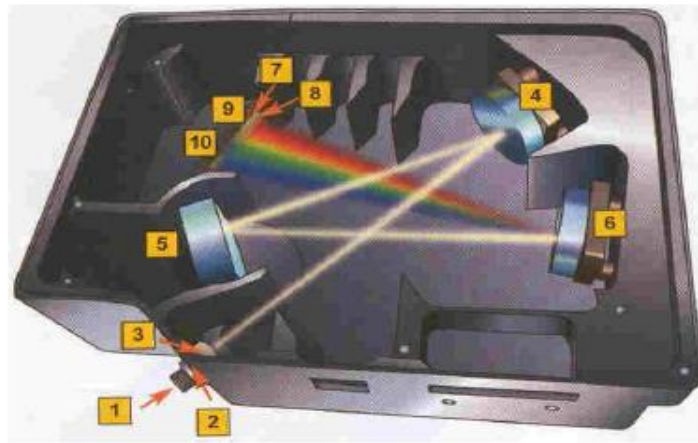


Figura 2.7. Arreglo óptico de un espectrómetro Czerny-Turner cruzado. (29)

2.2.4 Sistemas de detección de luz

Existen diversos sistemas para detectar y medir la intensidad de la radiación incidente, tales como detectores térmicos, tubos fotomultiplicadores o sistemas *array* de fotodiodos. No obstante, todos ellos se encuentran han sido remplazados por sistemas electrónicos como *Charge Coupled Devices* (CCD), *Complementary Metal Oxide Semiconductors* (CMOS) y los CCD intensificados (ICCD). Gran parte de los espectrómetros llevan el sistema de detección incorporado en el interior, aunque en los espectrómetros convencionales el detector se debe acoplar a la salida del espectrómetro, ello permite la selección del detector más adecuado para cada aplicación.

Charge Coupled Devices: (CCD)

Un sensor CCD es una disposición de píxeles lineal o matricial, con filas y columnas que se puede adosar por ejemplo a la salida de un espectrómetro. La función primaria de este tipo de detector es la de convertir los fotones de una determinada longitud de onda en señal eléctrica que pueda ser manipulada por un sistema electrónico digital, para ello acumula la carga eléctrica generada en cada pixel de cada línea o matriz proporcionalmente a la intensidad de la luz a una longitud de onda particular que incide sobre la misma, así a mayor intensidad luminosa, mayor carga acumulada. Esto se da debido a que los píxeles están compuestos de un material semiconductor que emite electrones que pueden ser acumulados y medidos eléctricamente cada vez que sobre él inciden fotones. Los electrones emitidos quedan atrapados en un pozo de potencial eléctrico, seguidamente al manipular correctamente el pozo de potencial se consigue transmitir la carga hacia un sistema amplificador. la carga es transformada en un voltaje, produciendo una señal analógica a su salida, dicha señal generada es enviada generalmente, a una computadora para ser digitalizada electrónicamente produciendo la visualización de los espectros o imagen.

Para los espectrómetros *Cross Czerny-Turner* el arreglo que se encuentra montado son CCD tipo lineal, mientras que el esquema para los espectrómetros *Echelle*, se acopla a un CCD tipo matricial y proporciona un rango de resolución máximo de 200 a 800nm (10), en estos últimos la manipulación de la carga y señal eléctrica se hace más compleja, esto porque una vez que carga es desplazada línea por línea hacia abajo y cada pixel de las líneas es amplificado sucede que la computadora debe tener claramente identificada la posición de cada pixel en la matriz de otra forma el espectro que se obtiene podría aparecer de manera distorsionada.

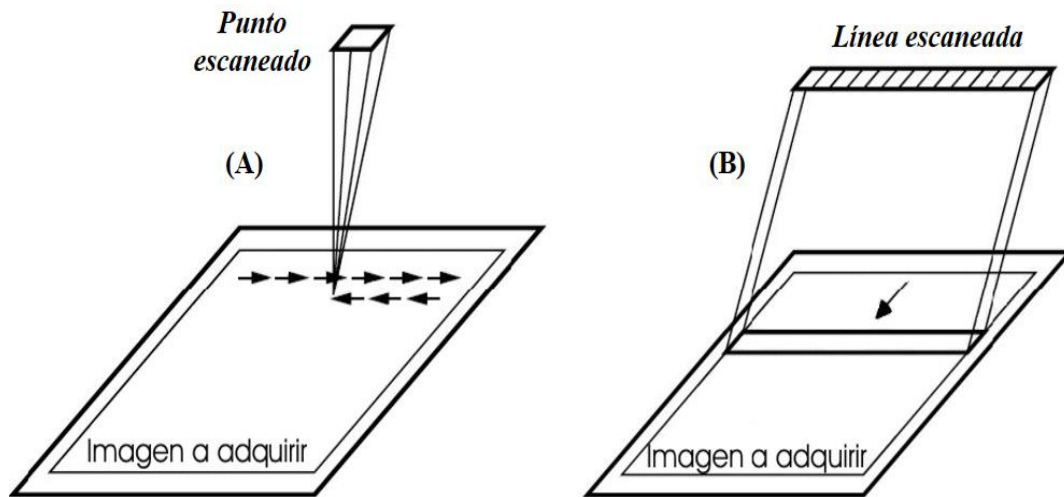


Figura 2.8. Esquema de un sensor CCD tipo lineal, donde se observan los distintos modos de transmitir los datos, estos pueden ser punto a punto (A). Línea por línea (B). (29)

Intensified Charge Coupled Devices: (ICCD)

Una mejora significativamente a las CCDs convencionales, se pueden multiplicar los fotones incidentes a través de un intensificador, permitiendo la obtención de espectros e imágenes en condiciones de luz extremadamente bajas para su aplicación en visión nocturna, espectroscopía, astronomía y física de plasmas o usando tiempos de exposición muy cortos en el orden de los nanosegundos. Para ello aparecen los *Intensified Charge-Coupled Device* ICCD, que representan un tipo de sensor de imagen que combina un dispositivo de carga acoplada CCD con un intensificador de imagen. El intensificador amplifica la señal luminosa antes de que llegue al sensor CCD, mejorando la sensibilidad del sistema a la luz. Estos dispositivos están formados por tres componentes principales, un fotocátodo encargado de convertir los fotones incidentes en electrones (fotoelectrones), una placa de microcanales MCP, la cual multiplica los electrones generados por el fotocátodo aumentando su energía cinética y, por último, una lámina de fósforo que convierte los electrones amplificados en fotones dirigiéndose al sensor CCD para la detección de la imagen de luz visible producida por una pantalla de fosforo. Además, la eficiencia cuántica de la lámina de fósforo depende de la energía cinética de los electrones incidentes y por lo tanto de su voltaje.

2.3 Aplicaciones LIBS

La técnica LIBS ha sido aplicada para la caracterización cualitativa y cuantitativa de materiales, productos y procesos en las más diversas áreas. LIBS ha ganado una enorme popularidad en los últimos años y se ha consolidado como una herramienta espectroscópica analítica en diversos campos de aplicación. Los continuos avances en la técnica LIBS en cuanto a la reducción del tamaño y el peso, junto con el aumento de las capacidades de láseres, espectrómetros y detectores, han hecho posible el desarrollo de instrumentación compacta y robusta, diferente de la que se utiliza habitualmente en el laboratorio. (35) Entre las áreas de más desarrollo en las que se investigan activamente con LIBS abarca una amplia aplicabilidad en numerosos campos tales como como la biotecnología e industria farmacéutica, medio ambiente, geología, medicina, sector industrial, minería, agricultura, arqueología, análisis forense, patrimonio cultural, en donde el LIBS puede ejercer un alto impacto. (12)

Por tanto, estas aplicaciones van desde un estudio físico del plasma generado hasta el análisis de metales, líquidos o sólidos sumergidos, aerosoles, muestras geológicas, detección de explosivos y sustancias peligrosas para la salud como microorganismos y virus, así como en aplicaciones forenses, análisis de plásticos, muestras medio ambientales con interés arqueológicas. (36) En algunas de estas aplicaciones aparece como técnica alternativa a otras ya existentes. En otros casos como una técnica complementaria. No obstante, existen muchas situaciones en las que LIBS ofrece ventajas únicas tales como su capacidad para realizar microanálisis en regiones muy localizadas, también la caracterización a tiempo real de superficies por capas y la determinación de ciertos elementos trazas en piezas únicas, o el análisis remoto. Asimismo, son interesantes las aplicaciones LIBS, donde da lugar en escenarios externo al laboratorio, por ejemplo, líneas de producción, muestras no transportables como edificios o exploración planetaria. De modo que, el análisis *in situ* es necesario en aquellas aplicaciones donde el acceso a la muestra es difícil, porque podría verse muy alterada durante el transporte o resultar ser peligrosa para la salud humana (por ejemplo, reactores nucleares) (35). Frente a ello, el sistema LIBS puede facilitar su transporte a cualquier lugar al usar fuentes de alimentación externas para proporcionar al sensor una autonomía de varias horas.

Por otro lado, un aspecto a destacar se encuentra en las posibilidades de análisis remoto constituyen un nicho en el cual LIBS ocupa un lugar sin competencia por parte del resto de las técnicas analíticas. La habilidad de los sistemas LIBS de generar, coleccionar y medir una señal producida por una muestra que se encuentra a más de 50 m de distancia es casi única entre las técnicas espectroscópicas de análisis elemental. Este análisis remoto habilita la posibilidad de efectuar determinaciones cualitativas y cuantitativas no solamente de materiales peligrosos sino también en la apertura para el acceso a sitios con altos niveles de contaminación medioambiental.

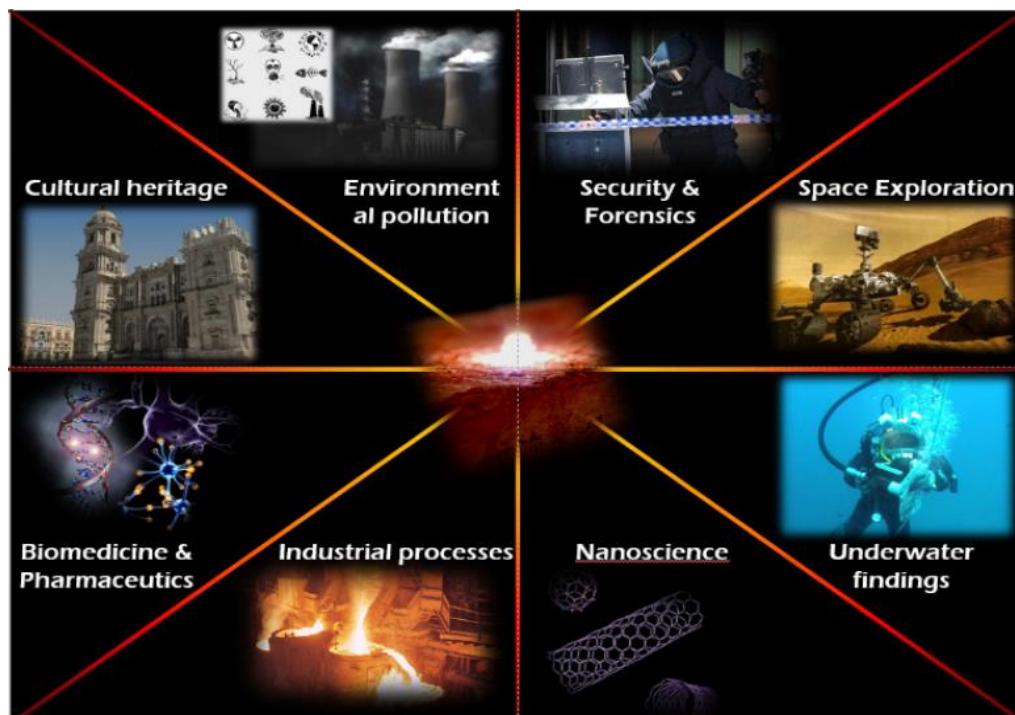


Figura 2.9. Diversos escenarios en los que se ha aplicado con éxito LIBS desde exploraciones planetarias hasta nanomateriales, que se han caracterizado utilizando esta técnica, funcionando en entornos adversos como aguas oceánicas o en líneas de producción de alta temperatura. (37)

Aspectos analíticos del LIBS

3.1 Análisis cualitativo mediante LIBS

En este apartado se revisan las características analíticas de LIBS desde el punto de vista cualitativo y cuantitativo. Los espectros LIBS pueden ser utilizados como “huella digital espectral” para la clasificación de muestras a través del uso de las herramientas matemáticas adecuada y también es posible realizar análisis de tipo cuantitativo, determinando la concentración de uno o varios elementos simultáneamente, incluso con un único pulso láser. Debido a su versatilidad, la técnica ha sido desarrollada y aplicada para el análisis en una gran multitud de elementos y matrices.

3.1.1 Identificación cualitativa de la composición elemental de una muestra

Los análisis de identificación y clasificación de muestras se pueden efectuar con diversos objetivos entre ellos: la determinación de la presencia o ausencia de un elemento dado, la clasificación de una muestra desconocida entre dos a más clases y la evolución de cierto elemento o la estabilidad química de una especie en el seno de una matriz. El principal problema del análisis cualitativo se da en el solapamiento de líneas espectrales y las interferencias debidas al efecto matriz. **(38)**. Otra dificultad presente es el fenómeno de autoabsorción, el cual se debe a que especies atómicas localizadas en los bordes externos del plasma LIBS absorben energía emitida por las especies ubicadas en el interior del mismo. Además, es posible que existan interferencias espectrales las cuales pueden reproducir una identificación errónea, es así que en este tipo de análisis es deseable contar con un sistema experimental capaz de lograr alta sensibilidad y resolución en la zona de interés analítico. **(39)**

Frente a ello, para realizar mediante LIBS la identificación cualitativa de un material desconocido se debe contar con un espectro de emisión adquirido con un instrumento que brinde un amplio rango espectral y con la mejor resolución posible. Los principales aspectos a tener en cuenta para realizar la identificación cualitativa de la composición de un material son:

- Análisis espectral al identificar los elementos presentes en el volumen muestreado, concretamente, la identificación de las líneas espectrales, esto basado en Las longitudes de onda de los picos (líneas de emisión). La identificación precisa requiere un espectrómetro bien calibrado (calibración de longitud de onda) y suficiente resolución espectral para distinguir líneas muy próximas. A partir del espectro preprocesado obtenido se comparan con longitudes de onda de emisión conocidas para tal fin se debe contar con una base de datos de las líneas de emisión de los elementos, las cuales debe contar con espectros de emisión de elementos puros. **(31)**. Existen disponibles bases de datos para la totalidad de los elementos de la tabla periódica en el *Nacional Institute of Standard and Technology*, USA (NIST) **(40)**. Además, estas bases de datos adicionalmente informan sobre las intensidades de líneas relativas medidas por distintos métodos de excitación, constantes espectroscópicas tales como los coeficientes de emisión, niveles energéticos del tránsito y degeneración, entre otros. Estas intensidades de líneas en muchas ocasiones no siempre coinciden con las que se registran en los experimentos LIBS, por ello es conveniente contar con una base de datos propia, registrada para las condiciones en las que se emplea la técnica, y así ser usada como patrón de referencia al momento de identificar una muestra incógnita.

Los espectros de referencia deben ser obtenidos bajo condiciones similares a las de trabajo experimental, ello con el fin de ser representativas, sobre todo para mantener una temperatura del plasma similar a la hora de comparar la presencia de especies dentro del mismo. **(39)**. En general para LIBS, las temperaturas de plasma obtenidas oscilan de 1.5eV hasta 2.0 eV y, las líneas de emisión observadas provienen usualmente de especies iónicas atómicas con estados de ionización uno, siendo los elementos con estados de ionización mayores muy poco frecuentes. No obstante, bajo condiciones especiales es posible observar líneas de iones con estados de ionización superiores.

- Identificar múltiples líneas espectrales de emisión de un elemento. Es importante al momento de caracterizar un material incógnito, asegurarse que el espectro registre al menos varias líneas de emisión características de cada elemento, ya que cuanto mayor sea el número de líneas de emisión que pueda asignarse a un mismo elemento mayor será la certeza que se tenga sobre su identificación. Dentro del análisis, para asegurar la presencia de un elemento se sugiere observar varias líneas del mismo en el espectro, puesto que, a mayor número de líneas identificadas, podremos asegurar su presencia con un mayor grado de fiabilidad. **(41)**
- Otro aspecto a destacar se suscita al determinar la presencia de un elemento en una matriz: es necesario fijar un límite de concentración en donde se pueda asegurar la presencia de dicho elemento; dicho valor límite viene dado en particular por las características del sistema de detección empleado. Es importante mencionar que, cuando la línea o líneas de interés no logran ser detectadas, ello no implica necesariamente que la muestra se encuentre libre de tal elemento, sino que puede encontrarse a una concentración menor del límite de detección del sistema.
- Finalmente, está el factor del grado de ionización del elemento, cuando al aparecer en el espectro líneas que pueden ser asignadas a elementos diferentes, a modo de evitar ese error, se debe observar el grado de ionización al que podría corresponder cada una de ellas. Bajo condiciones experimentales en las que habitualmente se desarrollan los experimentos de LIBS, la emisión suele corresponderse a elementos neutros y, una vez ionizados es bastante raro poder encontrar líneas de emisión correspondientes a transiciones que provengan de dicho elemento con grado de ionización mayor que uno.

3.2 Análisis cuantitativo mediante LIBS

Uno de los problemas que usualmente se presentan al realizar ensayos cuantitativos en LIBS y que es común en las técnicas analíticas, es el efecto matriz. Dicho efecto se manifiesta, por ejemplo, cuando la intensidad de las líneas de emisión de un grupo de elementos que se observa en el espectro no guarda proporción con la relación estequiométrica que tienen esos elementos en la muestra o cuando un pequeño cambio de la concentración de un elemento de la muestra genera una variación desproporcionada en la intensidad de las líneas de emisión de ese elemento visto en el espectro.

La causa principal de este comportamiento es atribuida a la ablación selectiva, sobre todo cuando la muestra es excitada por láseres de nanosegundos. Esta La ablación selectiva nos indica que la vaporización y extracción de cada uno de los constituyentes del material que compone la muestra depende de sus propiedades y características. Por consiguiente, el plasma generado no mantiene en su composición las proporciones originales que los elementos presentan en la muestra **(42)**. Frente a ello, se utiliza diferentes métodos de cuantificación, tal como el de estándar interno y los basados en parámetros del plasma. Se describe a continuación estos métodos.

3.2.1 Método con estándar interno

Este método puede ser implementado empleando como referencia la concentración conocida de un elemento que forma parte de la muestra. Efectuar la calibración con el método de estándar interno puede ser aplicado al usarlo como referencia en la concentración conocida de un elemento dentro en la muestra, esto implica conocer previamente su concentración una situación no muy útil desde punto de vista práctico. No obstante, se hace interesante para el caso de muestras formadas por capas, donde la concentración de un elemento cambia en función de la capa. Empleando este método es posible conocer concentraciones y establecer comparaciones entre distintas muestras, o con valores obtenidos con otras técnicas analíticas. Tal es el caso al analizar un material construido por capas que comparten la misma composición cualitativa, vale decir, presentan los mismos elementos constituyentes y una de esas capas tiene la concentración de sus elementos perfectamente determinada. **(43)**

De esta forma, conociendo la concentración del elemento en una capa se podrá obtener la concentración en el resto de capa. Para este paso es preciso tener la relación entre dos líneas de emisión del elemento y multiplicarlo por la concentración conocida con el fin de obtener la concentración desconocida. De acuerdo a la siguiente expresión.

$$C_x = \frac{I_x C_{xs}}{I_{xs}} \quad (3.1)$$

Donde:

C_x y C_{xs} representan la concentración del elemento X y su concentración de referencia respectivamente.

I_x es la intensidad de emisión del elemento X de concentración desconocida.

I_{xs} es la intensidad del elemento X de referencia.

Esta relación de intensidades de las líneas se realiza a partir de transiciones electrónicas similares en energía y ambas líneas espectrales de emisión tienen la misma longitud de onda, en donde las cuatro variables definidas hacen referencia al mismo elemento químico, y que la intensidad mencionada en ambos casos representa a la línea de emisión espectral característica seleccionada para efectuar el análisis. Además, el elemento cuya concentración se desea determinar, así como el elemento de referencia y sus respectivas intensidades corresponden al mismo elemento químico. Las líneas seleccionadas serán aquellas que presenten una alta relación señal/ruido, con el fin de evitar líneas de resonancia o líneas con posibles interferencias espectrales, este último procedimiento es una simplificación de una curva de calibrado (intensidad de emisión vs concentración de elemento) con la característica de tener un único punto de concentración conocida. **(44)**

Asimismo, este método puede ser empleado para reducir el efecto matriz al buscar calcular variaciones en la concentración de un elemento traza de baja concentración en distintas regiones dentro de la una matriz que contenga como referencia un elemento mayoritario, en donde la concentración del elemento mayoritario debe ser constante, situación que en muchas ocasiones no ocurre. Tomando como ejemplo, los dientes, la cantidad de Calcio en toda la pieza es casi constante y en mayor cantidad, con ello se puede suponer que la muestra lo compone principalmente este elemento de referencia y que la misma no cambia.

La relación entre el cociente de la intensidad del elemento traza I_y y la intensidad del estándar interno I_s es dado por la siguiente expresión.

$$I_{normalizada} = \frac{I_y}{I_s} \quad (3.2)$$

Mencionar que I_y e I_z no pertenecen al mismo elemento. Esta intensidad normalizada nos permite eliminar cualquier influencia de fluctuaciones en la energía del láser, quedando así estas fluctuaciones compensada con la relación de intensidades. De igual manera, el uso de materiales de referencia no es necesario para su aplicación, tal como sucede en diversos casos cuando son difíciles de obtener. Los resultados basados según la ecuación (3.2) son relativos, por ello no se puede obtener la concentración absoluta de un elemento, solamente esta metodología permite saber en dónde existe una mayor o menor cantidad de un elemento dentro de una misma muestra.

En general, la ventaja del método de estándar interno reside en que, cualquier parámetro experimental el cual influya en el resultado queda perfectamente compensado al ejecutar un cociente de intensidades, esta acción elimina los posibles cambios de intensidad de la fuente de excitación.

3.2.2 Métodos basados en parámetros físicos del plasma

El método más desarrollado para determinar concentraciones absolutas de un elemento es el denominado “*Calibration Free*”. Fue diseñado concretamente para LIBS y tiene como principal fortaleza el hecho de que no utiliza referencias para efectuar la cuantificación de los elementos presentes en una muestra **(45)**. Este permite determinar la concentración de un elemento en una muestra usando información de los parámetros del plasma. Es posible despreciar los efectos de ablación selectiva en el caso que todo el material ablacionado se encuentra en estado neutro o ionizado; es decir, cuando el plasma se encuentra en condiciones de equilibrio termodinámico local (LTE).

Este procedimiento de calibración aparece debido a la necesidad de corregir las desviaciones que produce el efecto matriz en la determinación de la concentración elemental y a la dificultad de obtener curvas de calibración en muestras complejas, en donde es difícil la obtención de patrones similares a las muestras. Se basa en el conocer los parámetros físicos de los plasmas inducidos y pueda ser aplicada a la cuantificación de sólidos, líquidos y gases. Para este análisis es imprescindible efectuar un estudio del plasma para asegurar con certeza que el plasma es representativo para la composición real de la muestra, el cual debe estar bajo condiciones de equilibrio termodinámico local y ser un plasma ópticamente delgado. El procedimiento más simple para obtener el plasma ópticamente delgado, es evaluar la relación de intensidades de un mismo elemento con la relación de los coeficientes de Einstein para esas transiciones. **(46)**

En cuanto a determinar los parámetros físicos del plasma tal como su temperatura y densidad electrónica es fundamental obtener un valor de concentración exacto y preciso, para ello es preciso cumplir la condición de tener un plasma en LTE, debido a que afecta directamente al valor de temperatura obtenido. Se debe asegurar que, en el LTE, los procesos de colisión de los electrones del plasma predominarían frente a los radiativos, siendo necesaria para tal fin una alta densidad electrónica **(47)**. Existe un valor de densidad electrónica crítica para la cual los procesos de colisiones son diez veces superiores a los procesos radiativos, la cual obedece a la siguiente expresión.

$$n_e \geq (1.6)10^{12} \cdot \sqrt{T}(\Delta E)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (3.3)$$

Dónde: T es la temperatura y ΔE representa la diferencia de energía entre los niveles de la transición.

Típicamente la densidad electrónica crítica se encuentra en el rango de 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} . Además, es válida cuando se opera a presiones en torno de 1 - 760 Torr. No obstante, si se trabaja a bajas presiones este valor tiene que ser evaluado nuevamente. Una vez obtenido un plasma ópticamente delgado y se satisfacen los criterios que aseguran el LTE, para llevar a cabo una cuantificación tipo “*calibration free*”, es necesario la determinación de la densidad electrónica y la temperatura del plasma. La desventaja de este método reside en que no todos los parámetros del plasma que se necesitan son conocidos para las distintas transiciones de los elementos de la tabla periódica. **(48)**. Existen tres procedimientos para el cálculo de densidad electrónica los cuales son: el uso del ensanchamiento de líneas Stark, el desplazamiento Stark y, el obtenido por la ecuación de Saha-Boltzmann. A menudo para la determinación de la densidad electrónica se emplean elementos que se encuentran en la atmósfera alrededor del plasma tales como Ar, He, H, N y O.

3.2.3 Quimiometría

Las técnicas de calibración multivariada, conocidas colectivamente como quimiometría, ofrecen un enfoque alternativo que puede manejar potencialmente datos espectrales complejos y mitigar algunas limitaciones de los métodos univariados o CF-LIBS. **(31)** Métodos como el análisis de componentes principales (PCA), la regresión de componentes principales (PCR) y la Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) emplean información a partir de grandes porciones del espectro e incluso del espectro completo, esto en lugar de solo ciertas líneas individuales. El PCA se puede utilizar para el análisis exploratorio de datos, identificando patrones y clasificando muestras según sus huellas espectrales. **(49)** Por su parte, tanto los PLS como los PCR construyen modelos de regresión que correlacionan las variaciones espectrales con las concentraciones de analito, permitiendo así conocer la relación a partir de un conjunto de muestras de calibración.

Estos modelos multivariados tienen en cuenta implícitamente ciertos efectos de matriz, fluctuaciones de fondo e interferencias espectrales que afectan a múltiples longitudes de onda de forma simultánea, lo que conlleva potencialmente a predicciones más robustas comparado con los métodos univariados, particularmente dentro de entornos variables como la atmósfera **(31)**. Asimismo, el poder de la quimiometría reside en su capacidad para extraer información relevante de conjuntos de datos complejos sin requerir necesariamente el cálculo explícito de parámetros del plasma o la adherencia estricta a suposiciones como el equilibrio termodinámico local, esto la convierte en una vía prometedora para mejorar la precisión cuantitativa de LIBS para el estudio atmosférico.

3.3 Límite de detección y cuantificación del LIBS

LIBS es una técnica analítica que presenta excelentes posibilidades en cuanto a la realización de análisis cualitativos, mientras que en el aspecto de la cuantificación no es tan sencilla. Una de esta desventaja se manifiesta en los límites de detección (LOD), el cual dentro de esta técnica no se encuentran entre los más bajos. El límite de detección es considerado como la cantidad mínima de muestra que puede ser medida con exactitud, aunque existen diferentes formas de definirlo, la más simple es considerar a la señal que produce una intensidad con un valor igual a la del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco. A pesar de dicha desventaja, algunas de sus características del LIBS tales como la facilidad de implementación, el relativo coste reducido y costo operativo muy bajo sumado a la posibilidad de realizar análisis de campo, compensan la desventaja de los límites de detección de la técnica.

Un factor importante para un análisis de tipo *screening* es fijar un límite de concentración, este valor límite depende del sistema de detección utilizado, por ejemplo, en los sistemas con detectores intensificados ICCD, se obtienen menores límites de detección frente a los detectores CCD convencionales. Asimismo, el límite de detección se puede ver afectado en cada medida por parámetros como la energía del láser, los tiempos usados para la detección y de las características de la muestra. A continuación, se presentan los límites de detección alcanzados por LIBS para algunos elementos e indicando también el límite de detección que alcanzó para una matriz específica, así como la línea analítica empleada.

Elemento	Matriz	LOD (ppm)	Línea analítica (nm)
C	Gas Helio	0.6	247.80
O	Silicio	8	777.19
N	Agua	0.53	746.83
Al	Vidrio	54	396.20

Tabla 3.1: Límites de detección de la técnica LIBS de algunos elementos. (50),(51),(52),(53)

3.4 Procesamiento de Datos espectrales

Extraer información significativa tanto cualitativa como cuantitativa de los datos espectrales adquiridos por un sistema LIBS, requiere de ciertos pasos de procesamiento de datos. Los espectros LIBS brutos típicamente contienen señales de fondo y ruido las cuales deben abordarse antes del propio análisis.

Sustracción de Fondo.- La emisión continua de banda ancha subyacente y cualquier corriente oscura del detector contribuyen a una señal de fondo, esta última por tanto, debe eliminarse para obtener la intensidad neta de las características de emisión atómica y molecular. **(54)** Los métodos comunes, en cuanto a la eliminación de la señal de fondo incluyen principalmente restar un desplazamiento constante, ajustar una función polinómica o *spline* a la línea base en regiones espectrales desprovistas de líneas. También, se puede emplear algoritmos más avanzados tales como transformadas *wavelet* o métodos iterativos de corrección de línea base. La sustracción correcta del fondo es clave para el análisis cuantitativo, especialmente en señales débiles.

Reducción de Ruido. - Los espectros LIBS pueden manifestar algunas formas de ruidos tales como ruido de disparo de fotones, el ruido de lectura del detector y las fluctuaciones del plasma. Implementar un promedio de múltiples espectros adquiridos mediante disparos láser consecutivos, es una manera común de mejorar la relación señal-ruido, siempre que se asuma que las condiciones del plasma son relativamente estables durante el período de promediado. Otra forma de reducción de ruido es al aplicar filtros de suavizado espectral por ejemplo (*Savitzky-Golay*), pero se debe tener cuidado de no distorsionar las formas de las líneas obtenidas ni reducir excesivamente la resolución espectral. **(55)**

Normalización. - Con frecuencia se aplican procedimientos de normalización para compensar variaciones generadas y mejorar la precisión de la medición, estas pueden ser las variaciones disparo a disparo en la energía del láser, el acoplamiento láser-plasma y el volumen/temperatura del plasma, las cuales pueden causar fluctuaciones en la intensidad espectral. En general, los métodos comunes incluyen dividir el espectro por su intensidad total, normalizar sobre la intensidad de una línea de emisión fuerte de un componente principal de la matriz, por ejemplo, nitrógeno o el oxígeno dentro del aire, los cuales se asumen relativamente constantes, o al normalizar a una estimación de un parámetro del plasma como puede ser la temperatura electrónica, en el caso se pueda determinar de manera fiable. **(7)**

LIBS para la Detección y Cuantificación de CO₂ Atmosférico

4.1 LIBS Aplicada al Análisis de Gases Atmosféricos

El análisis de LIBS al aplicar en gases atmosféricos implica procesos físicos y químicos específicos muy distintos al que se apreciaría en muestras sólidas o líquidas, dado porque la atmósfera actúa como matriz de la muestra y al mismo tiempo como entorno circulante, influyendo así en la formación, evolución y química del plasma. El detectar y cuantificar CO₂ en la atmósfera por medio de LIBS está basado en firmas espectrales específicas derivadas que provienen de la disociación de moléculas de CO₂ dentro del plasma inducido por láser.

4.1.1 Procesos Físicos y Químicos en Plasma de Gas

Cuando una mezcla gaseosa como el aire compuesto principalmente por gases de N₂ y O₂, junto con traza como Ar, CO₂, H₂O, interactúa con un pulso láser de alta potencia induce la ruptura en la misma, propiciando las elevadas temperaturas iniciales del plasma generando la disociación de los constituyentes moleculares en sus respectivos átomos (N, O, C, H, Ar) **(8)**. Posteriormente tras la excitación y su consecuente ionización de estos átomos conlleva a generación de un patrón de frecuencias dado por los espectros de emisión atómica característicos, los cuales son observados en LIBS. La detección de gases moleculares tal como el CO₂ se basa típicamente en observar la emisión de sus fragmentos atómicos de carbono y oxígeno **(7)**. A medida que el plasma con una temperatura alrededor de 10000K, comienza a enfriarse, los procesos de recombinación de los átomos se tornan significativos, esta recombinación da lugar a la formación de moléculas diatómicas conocido como *química del plasma*. **(56)**

Los productos de recombinación en un plasma de aire comúnmente incluyen cianógeno (C+N), el propio carbono diatómico (C+C) y, con frecuencia el OH (O+H), este último obtenido por la humedad del ambiente **(49)**. Al crearse estas moléculas dentro de sus niveles energéticos pueden estar estados electrónicos excitados, de esa forma contribuirían con los sistemas de bandas moleculares característicos al espectro LIBS. **(31)**. Existe una fuerte dependencia de la eficiencia y las vías de las reacciones de recombinación en relación a ciertos parámetros tales como temperatura del plasma, la densidad de electrones y las concentraciones relativas de los átomos constituyentes derivados tanto del analito objetivo CO₂, así como de los gases atmosféricos circundantes (N₂, O₂, H₂O). **(56)**

Además, la composición y presión del gas ambiente influyen en gran medida en la formación del plasma en su dinámica de expansión y en los espectros resultantes. El aire como matriz atmosférica no es inerte, al aplicar LIBS, los gases de mayor presencia como el nitrógeno y oxígeno participan activamente en la química del plasma a través de reacciones con los fragmentos del analito. Por ejemplo, al analizar muestras que contienen carbono en el aire, se evidencia que surgen principalmente de la recombinación de átomos de carbono derivados de muestras con abundantes átomos de nitrógeno atmosférico **(49)**. Ciertamente, los espectros obtenidos en experimentos de laboratorio controlados pueden verse simplificados tras el uso de gases inertes de protección como argón o helio, los cuales puede suprimir estas interacciones atmosféricas, aunque esto no es factible en el caso de efectuar una detección en trayectoria abierta de la misma atmósfera. La expansión del plasma genera una onda de choque la cual interactúa con el aire circundante, comprimiéndolo y calentándolo; estos eventos modificarían

aún más la evolución del plasma y las características de emisión, ejerciendo así una influencia particular en el ensanchamiento de línea y los perfiles de intensidad a diferentes presiones ambientales **(57)**. En ese sentido, los componentes principales del aire como “matriz activa” llegan a dominar la población del plasma, ya que contribuyen fuertemente al espectro de fondo y reaccionan con facilidad ante las especies de analito, haciendo que el aislamiento y en consecuencia la cuantificación de componentes atmosféricos traza requeridos sean inherentemente más desafiantes. Este hecho representa una complicación significativa dentro de LIBS si lo comparamos con el análisis de muestras sólidas relativamente inertes.

4.1.2 Espectros Atómicos y Moleculares Característicos en Aire

Del apartado anterior se conoce que, cuando en el aire ambiente da lugar la ruptura inducida por láser, se produce un espectro de emisión característico dominado por sus líneas principales constituyentes. Dichas líneas de emisión atómica corresponden al nitrógeno (N-I, N- II) y oxígeno (O-I, O-II), las cuales son prevalentes en las regiones del ultravioleta, el visible y del infrarrojo cercano. En el caso de las líneas de emisión del hidrógeno, es muy común observar en particular la línea H- alfa centrada a 656.3 nm, debido a la disociación del vapor de agua presente en el aire. Además de las líneas atómicas mencionadas, la presencia de las bandas de emisión molecular es frecuente en los espectros de plasma del aire, sobre todo si contiene carbono. Por ejemplo, el sistema ultravioleta del CN se observa a menudo bandas prominentes en torno de 388 nm, 387 nm, 386 nm, etc, esto debido a la recombinación de átomos de carbono tales como CO₂ u otras fuentes con el nitrógeno atmosférico. también pueden aparecer bandas *Swan* de C₂, solo si existen suficiente carbono presente, la cual se manifiesta con la presencia de enlaces C-C en el material original o mediante una recombinación significativa de átomos de carbono en el plasma. **(49)**.

Por otro lado, las bandas moleculares de OH típicamente más débiles, también pueden detectarse surgiendo de la recombinación de oxígeno e hidrógeno **(56)**. Es habitual presenciar numerosas líneas provenientes de N y O, así como sus posibles bandas moleculares, puede llevar a la congestión espectral, causando que las características de emisión de las diferentes especies químicas se superpongan **(58)**. Frente a esta complejidad espectral, se requiere el uso de espectrómetros con resoluciones adecuadas con el fin de separar las líneas del analito de las emisiones interferentes de la propia matriz, además de uso de técnicas sofisticadas para la adquisición y análisis de datos para una identificación y cuantificación precisas.

Además, a partir de nitrógeno atmosférico y del carbono del analito CO₂ se da la formación de especies moleculares tal como el CN, esta especie manifiestan una dualidad al interferir con la detección de líneas atómicas de Carbono, así como la intensidad de la banda de CN en sí misma podría usarse potencialmente como una medida indirecta de la concentración de carbono. No obstante, intentar cuantificar analitos mediante estos productos de recombinación es complejo, debido a la dependencia de su eficiencia en la formación bajo condiciones transitorias del plasma, es decir, tener en cuenta parámetros como temperatura, densidad y proporciones elementales, así como el tiempo de observación.

4.2 Mecanismo de Detección de CO₂

El mecanismo de detección central de CO₂ con LIBS no se basa directamente en la emisión de la molécula de CO₂ propiamente intacta, ya que las altas temperaturas alcanzadas dentro del plasma inducido por láser tienden a disociarla, principalmente en átomos excitados de carbono y oxígeno al romper los enlaces químicos de las moléculas de CO₂ (7). En cambio, la detección se infiere a través de la observación involucra a sus componentes o productos de reacción en el plasma. A medida que el plasma se enfría, dichos átomos se relajan a estados de menor energía emitiendo fotones a longitudes de onda características. Por tanto, un aspecto imprescindible reside en que la detección y medición de estas líneas de emisión atómica específicas sirven como base para identificar la presencia de CO₂ y cuantificar su concentración. Por ello al determinar la intensidad de la luz emitida por estos átomos de C y O, se espera que la medición de esta variable se suscite dentro de un entorno en condiciones muy favorables, siendo proporcional a su concentración en el plasma, ya que ello reflejaría la concentración inicial de CO₂ en el volumen atmosférico muestreado. (59)

Desde un panorama general podemos decir que, los mecanismos empleados en la detección de CO₂ se basa en los siguientes puntos:

Mediante la detección de carbono atómico (C-I): al ser más común y directo. En este método el láser de LIBS disocia la molécula de CO₂ en átomos de carbono. La finalidad es detectar las líneas de emisión atómica del carbono tipo C-I, concretamente las ubicadas en el rango ultravioleta y visible y monitorizarlas. Se infiere que, la concentración de CO₂ es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra matriz, este último esta correlacionado con la intensidad de las líneas de emisión, esto dará lugar siempre que se asuma que todo el carbono proviene de esta molécula o en su defecto de sus compuestos orgánicos relacionados con el CO₂. No obstante, las escasas líneas intensas obtenidas en el rango visible del espectro pueden verse afectado por la denominada autoabsorción o la reabsorción en plasmas densos. Además, la presencia del gas argón inerte en la atmosfera de muestreo puede influir en la eficiencia de la disociación molecular, así como en la excitación de las especies de carbono. (60)

Mediante la detección de radicales moleculares (C₂, CN): En el plasma inducido también aparecen especies moleculares gaseosas transitorias como el dicarbono y el cianógeno, particularmente cuando existe nitrógeno presente en la atmósfera o en la muestra. Para el caso de la detección de las bandas *Swan*, provienen del radical molecular C₂, se encuentran en el espectro visible en torno de los 473nm, 516nm, 563nm, las cuales son prominentes en plasmas ricos en carbono y pueden emplearse como indicadores de la presencia de carbono derivado de gas CO₂. (61) Por su parte, las bandas de CN se manifiestan al reaccionar el CO₂ con el nitrógeno ambiental formando dichos radicales. Estas bandas están sujetas al ser monitorizadas por ejemplo en las líneas que van en torno a los 388nm. Además, un aspecto a considerar de los radicales CN es que, tanto la intensidad de sus bandas moleculares como la formación de las mismas exhiben una fuerte dependencia con las condiciones del plasma, por ejemplo, cambio en la temperatura, densidad o composición de la atmosfera, haciendo más difícil la cuantificación de las líneas atómicas. No obstante, puede proporcionar información importante cuando la presencia de carbono es baja. (1)

Mediante el monitoreo del oxígeno atómico (O-I): Al actuar como indicador indirecto de CO₂, este elemento junto con el carbono puede ayudar a la verificación y confirmación de dióxido de carbono. Dado que las líneas atómicas del oxígeno suelen encontrarse dentro del rango del ultravioleta, aunque existen líneas fuertes en otras regiones, por ejemplo, en torno de los 777nm o 844nm. Destacar que, en la mayoría de los casos el LIBS se emplea para la detección del carbono liberado de la disociación del CO₂ en el plasma, esto quiere decir que, esta técnica es favorable para un análisis elemental.

4.3 Características Espectrales Relevantes para el Análisis de CO₂

Las líneas espectrales más importantes para el análisis de CO₂ mediante LIBS se encuentran principalmente en la región del ultravioleta y el visible. La intensidad de sus líneas espectrales está directamente relacionada con la concentración de CO₂ en la muestra original. Varias características espectrales pueden usarse potencialmente para el análisis de CO₂ mediante LIBS. A continuación, se detallan las especies y sus características claves de mayor relevancia.

Líneas Atómicas de Carbono (C)

Esta posiblemente sea una de las líneas más utilizadas y robustas para la detección de carbono. Esto la hace única dado que la firma espectral más directa de la disociación de CO₂ es la emisión de átomos de carbono neutro. Una línea de tipo C-I comúnmente utilizada y relativamente fuerte se encuentra en la región UV a 247.86 nm **(49)**. En particular, su alta intensidad y relativa ausencia de interferencias en diversas muestras matrices la convierten en una opción preferente.

También existen otras líneas de C - I de interés dentro de las regiones visible e infrarrojo, aunque con menor intensidad en comparación con el UV, como 909.48nm, 940.63nm, etc. Además, está sujeta a otros factores como la probabilidad de transición, posible interferencia espectral de las líneas de nitrógeno y oxígeno, las cuales son numerosas dentro del espectro del plasma de aire y, el rango de sensibilidad espectral del detector utilizado en la medición **(7)**. No obstante, estas pueden ser útiles si las líneas UV están saturadas o para complementar el análisis. Por tanto, la elección de la línea de carbono óptima requiere de una evaluación espectroscópica esencialmente cuidadosa para la configuración y condiciones experimentales específicas.

Líneas Atómicas de Oxígeno (O)

Los átomos de oxígeno neutro también producen líneas de emisión características, tal es el caso del triplete de oxígeno (O-I) a 777.19nm, 777.42nm y 777.54nm **(49)**. Este triplete se caracteriza por ser altamente intenso y reproducible, siendo por ello una excelente opción en la cuantificación de oxígeno. No obstante, en la emisión del O-I surge una complicación importante, debido a que la detección se manifiesta no solo producto de la disociación de CO₂ sino también de la disociación del oxígeno molecular O₂, el cual es mucho más abundante en el entorno atmosférico **(7)**. Por tanto, para la cuantificación de CO₂ el emplear la intensidad absoluta de las líneas de O-I se hace tedioso. Esta ambigüedad inherente en el origen de la señal de oxígeno representa un desafío fundamental. Una estrategia para mitigar este inconveniente es medir las relaciones de abundancia atómica carbono/oxígeno, aunque está basado en suposiciones sobre las eficiencias de detección relativas y los efectos del plasma en los átomos de carbono frente a los de oxígeno. También, otras líneas de O-I en el visible y NIR pueden ser utilizadas, pero este triplete es el más prominente en varias condiciones de plasma LIBS. Ciertamente, la presencia de oxígeno es esencial para confirmar la presencia de CO₂ junto con el carbono. **(62)**

Bandas Moleculares (CN, C₂, CO)

Como se mencionó anteriormente, las bandas de *Swan* (Dicarbono, C₂) son observadas en el rango visible y claro indicador de la presencia de carbono. La intensidad emitida se puede correlacionar con la concentración de CO₂, particularmente bajo condiciones en donde la recombinación de carbono se ve favorecida. Aunque, debido a la dependencia de las condiciones del plasma emplearla en la cuantificación directa de CO₂ puede generar diversos inconvenientes.

Asimismo, las bandas moleculares de CN y las bandas *Swan* de C₂ pueden formarse en el plasma en enfriamiento, ello mediante la recombinación que involucra átomos de carbono **(49)**. Ciertamente sus intensidades podrían correlacionarse con la concentración inicial de carbono y por tanto con la concentración de CO₂, en la práctica, la cuantificación se torna compleja. Esto debido a que sus tasas de formación son sensibles a los parámetros del plasma y a la abundancia relativa de otras especies en la atmosfera tal como el nitrógeno, marcando una relación potencialmente no lineal entre la intensidad de la banda molecular y la concentración de CO₂, así como dependiente de las condiciones experimentales **(56)**. A pesar de ello, pueden servir como indicadores cualitativos o incorporarse en modelos multivariados.

Por otro lado, las bandas CO (*Angstrom* y *Comet*), en el uso para la cuantificación directa de CO₂ se manifiestan con menor frecuencia. No obstante, algunas transiciones moleculares de CO podrían ser consideradas en estudios específicos, relacionados con condiciones de baja energía o también en fases posteriores del plasma, en donde la recombinación molecular se hace más probable **(63)**. Aunque el CO₂ se disocia en el plasma, es usual esperar que ocurra formaciones de óxidos de carbono o especies de dicarbono, más aún si se trata de plasmas más fríos o en las regiones externas del propio plasma.

Resultados experimentales y análisis

5.1 Procedimiento experimental

En este apartado se describe la configuración experimental realizada, así como los instrumentos utilizados para caracterizar líneas espectrales relacionadas con el CO₂ atmosférico empleando la técnica LIBS.

Las mediciones de los espectros LIBS fueron realizadas siguiendo la configuración experimental dada en la figura 5.3, para ello se utilizó como fuente de excitación un láser de doble pulso *Q-Switched* de granate de itrio y aluminio dopado con neodimio Nd:YAG (Lotis LS-2134D) que opera a 10 Hz sintonizada a una longitud de onda de 1064 nm y potencia regulable de hasta 30 J de salida. Dicha señal del láser pulsado fue llevada y focalizada hacia la muestra (porción de aire atmosférico) por una lente plana convexa de longitud focal 30 mm, lo que resultó la creación de un punto focal y la consecuente ablación del aire, formando así un punto de plasma.

La región bajo análisis que, en ciertas pruebas consistió en el aire circulante confinado parcialmente en el interior de una celda paralelepípeda de plástico PLA y una placa transparente (vidrio convencional) que conforma una parte de la cara superior de la celda por donde atravesó los pulsos láser, necesario para la ablación del aire confinado en el interior de la celda. Además, dicha celda fue diseñada con conectores laterales para permitir el ingreso de gases atmosféricos de interés. El posicionamiento de la celda puesta sobre un soporte mecánico, se gestionó mediante un posicionador XYZ motorizado, el cual fue controlado desde el computador. Seguidamente, la radiación emitida por el plasma generado por los pulsos fue recolectada a través de una fibra óptica multimodo *Avantes* (1 mm de diámetro), la cual está acoplada a un mazo de 8 fibras que reparte la luz entre los espectrómetros.

Por su parte, el espectrómetro *Avantes* modelo ULS2048-USB2-RM está conformado por 8 espectrómetros individuales en diferentes bandas con 8 canales acoplados a fibra con una rendija de entrada de 5 µm, con un rango espectral entre 178 a 889nm y 0,015 a 0,06 nm de resolución (dependiente del canal). Cada espectrómetro contiene 2048 detectores, incorporado con sensor CCD lineal de silicio. Asimismo, el espectrómetro se conectó con el computador para la adquisición de datos y el reconocimiento del registro espectral. Para el análisis y procesamiento de datos se utilizó el programa comercial *Matlab* vinculada a un software basado en un algoritmo tipo *calibration free*. Todo ello nos proporcionó información experimental acerca de los espectros de emisión LIBS de la muestra de aire. La instrumentación óptica utilizada fue puesta y ajustada sobre la mesa óptica con suspensión anti vibratoria NEWPORT.



Figura 5.1. (A) Imagen del láser de doble pulso Q-Switched Nd:YAG Lotis LS-2134D y panel de control, utilizado como fuente de bombeo para irradiar una muestra de aire requerida en la producción de plasma. (B) Emisión de luz por parte del plasma inducido con láser IR a 1064 nm sobre muestra de aire dentro de la celda.

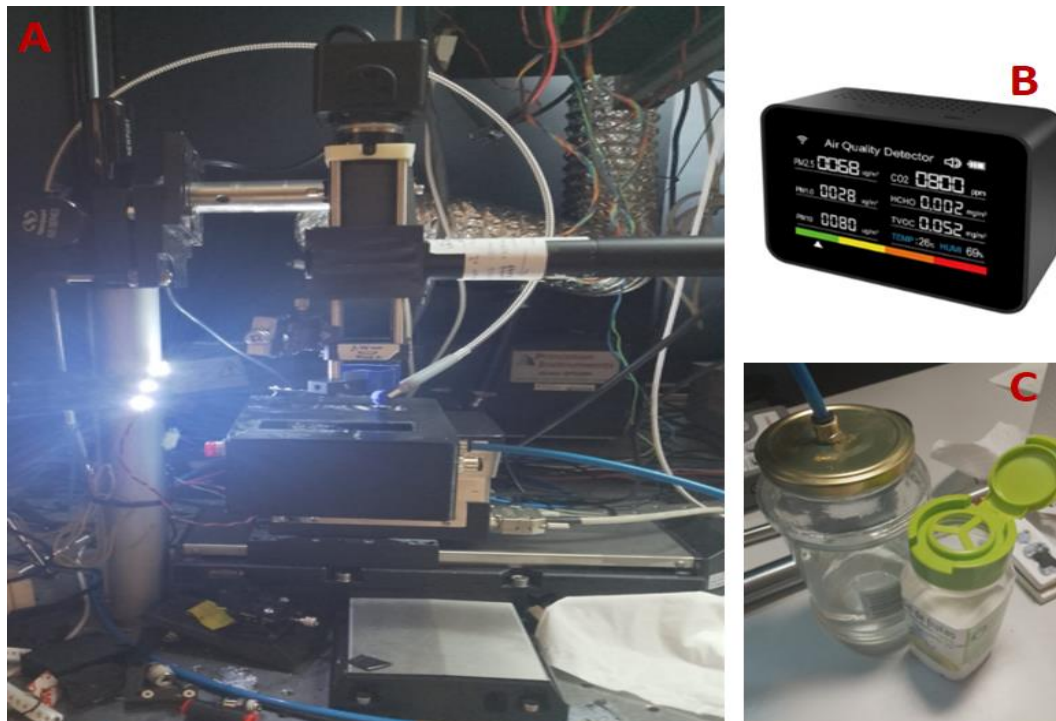


Figura 5.2. (A) Montaje experimental para la generación de plasma inducido en la muestra de aire encerrada dentro de la celda PLA impresa en 3D. (B) Detector de calidad del aire incorporado con sensor de gas digital multi-pixel SGP30. (C) Recipiente de vidrio que contiene agua junto a un envase de sal de fruta. La mezcla produce CO_2 gaseoso.

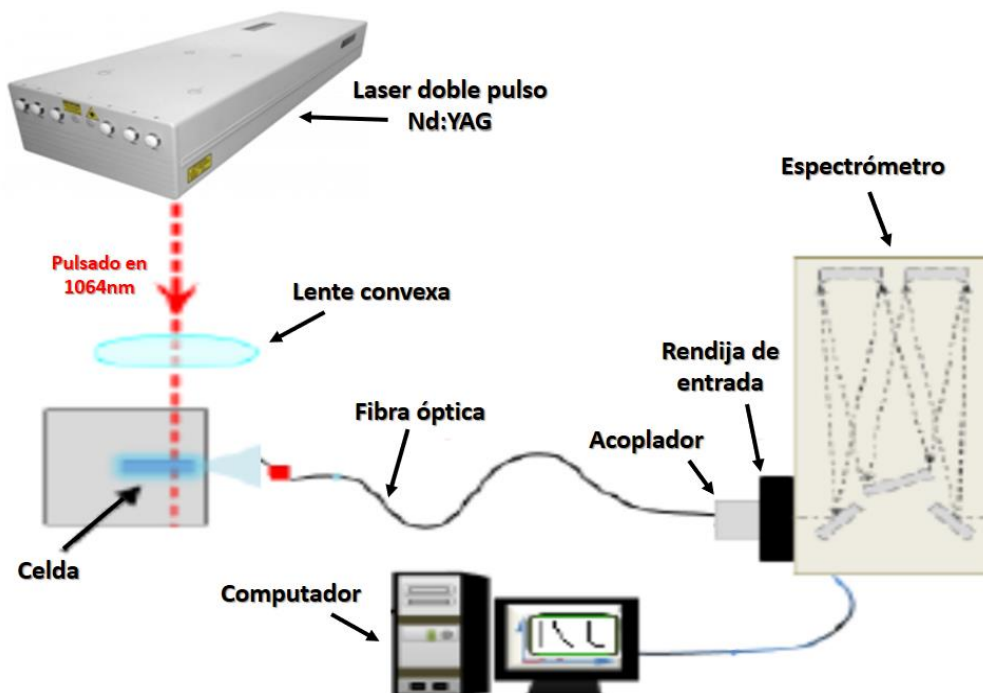


Figura 5.3. Representación del arreglo experimental para la medición de Espectros LIBS sobre una muestra de aire a condiciones atmosféricas normales.

5.2 Resultados y discusión

Con el fin de analizar espectros mediante la técnica LIBS de trazas de gas CO_2 en el aire se realizaron diferentes mediciones experimentales al modificar ciertos parámetros de láser tales como el tiempo de retraso (*delay time*), multipulsos, energía de pulso láser, así como el cambio de concentración de los elementos representativos dentro del aire, ello con el fin de optimizar la medición y buscando mejorar la relación señal/ruido. Para la obtención del espectro de emisión mediante LIBS se trabajó con el software *Matlab* el cual permitió operar en la ventana espectral desde 200nm a 890nm. En todos los casos, las muestras de aire circulante se midieron directamente a temperatura ambiente y a presión atmosférica normal.

A continuación, se presenta los resultados obtenidos experimentalmente:

IDENTIFICACIÓN DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES EN AIRE USANDO LÁSER SIMPLE PULSO

Se muestra los resultados para la identificación de líneas espectrales vinculadas a CO_2 en el aire. Debido a que, al emplear LIBS no se observa de forma directa la molécula de CO_2 , las líneas espectrales más relevantes asociadas al CO_2 provienen de sus elementos constituyentes: carbono (C) y oxígeno (O) y, en ocasiones a través de bandas moleculares secundarias entre las cuales se encuentran: las bandas *Swan* de carbono diatómico, banda de cianógeno (CN) y la banda de hidroxilo (OH).

[illegible]

The graph displays a signal intensity (Y-axis, scaled by 10^4) against a parameter (X-axis, ranging from 100 to 900). The signal is characterized by a noisy baseline at low values and several sharp, prominent peaks at higher values. The peaks are located at approximately 400, 650, 750, 820, and 880. The peak at 880 is the highest, reaching nearly 10×10^4 .

Figura 5.5. Espectro de emisión LIBS pulso simple para la primera ráfaga (punto 1) de una muestra de aire.

Hidrogeno atómico

H - línea alfa:

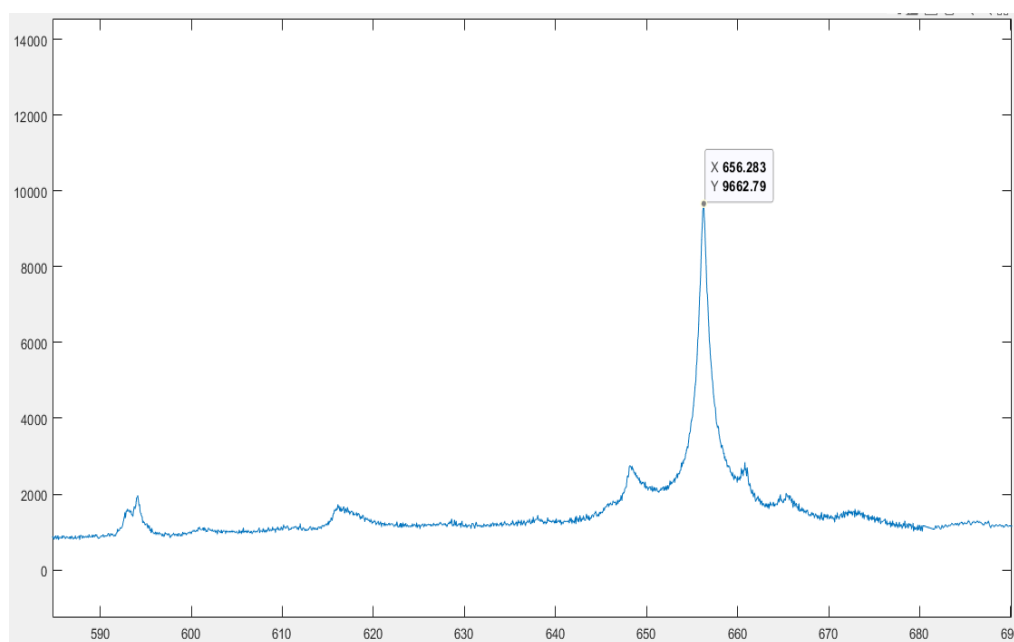


Figura 5.6. Espectros de emisión LIBS del H- α con pico centrado en 653.23 nm, con tiempo de retraso: 0ns = punto 1.

H - línea beta:

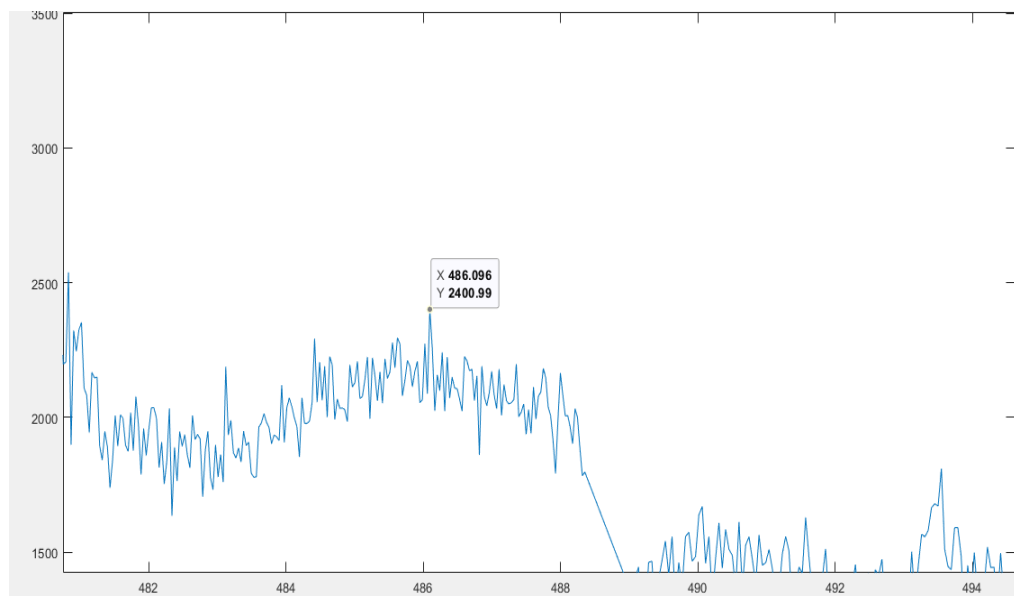


Figura 5.7. Espectros de emisión LIBS del H- β con pico centrado en 486.10 nm, con tiempo de retraso: 0ns = punto 1.

Carbono atómico

C – Tipo I:

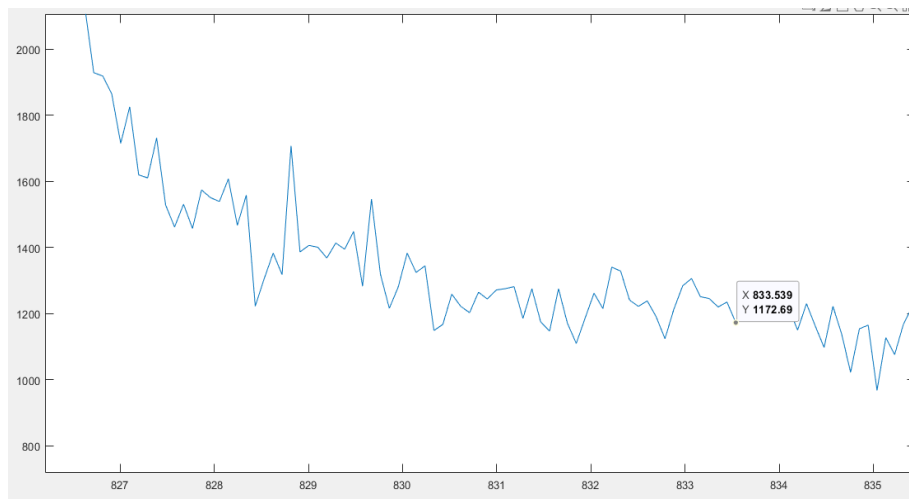


Figura 5.8. Espectro de emisión LIBS del carbono con señal de ruido en 833.5 nm, con tiempos de retraso: *Ons* = punto 1.

Oxígeno atómico:

O – Tipo I:

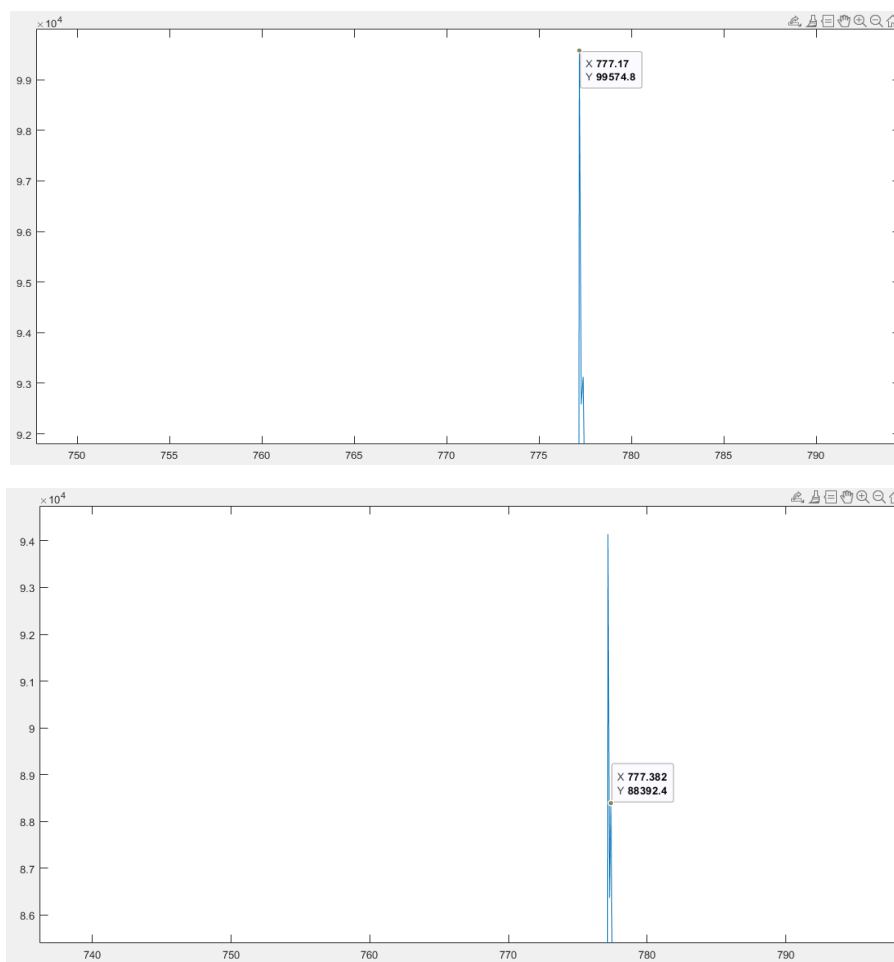


Figura 5.9. Espectros de emisión LIBS del oxígeno en las líneas atómicas centradas en 777.17 nm y 777.382nm, con tiempo de retraso: *Ons* = punto 1.

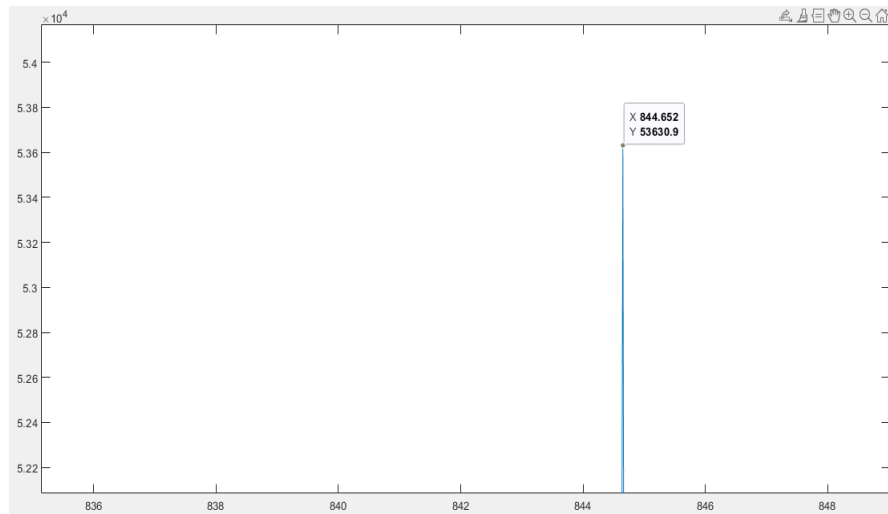


Figura 5.10. Espectros de emisión LIBS del oxígeno en la línea centrada en 844.625 nm, con tiempo de retraso: 0ns=punto 1.

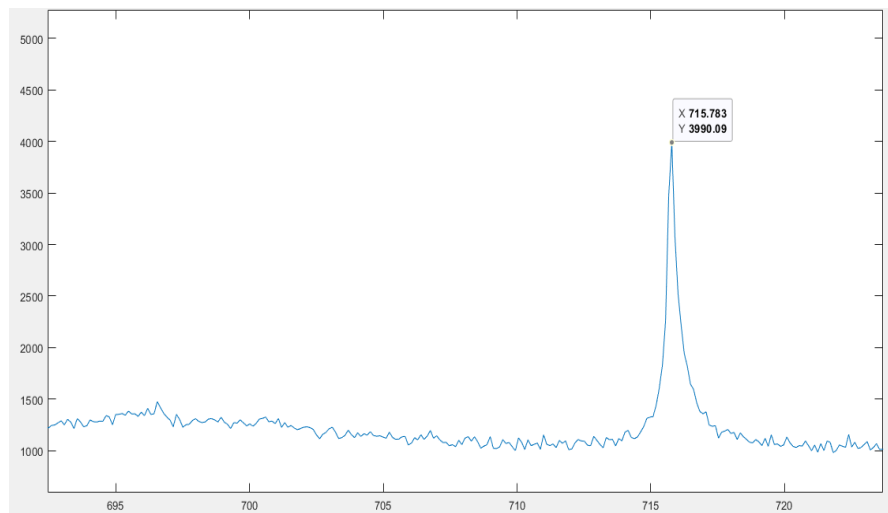


Figura 5.11. Espectros de emisión LIBS del oxígeno en la línea centrada en 715.78 nm , con tiempo de retraso: 0ns=punto 1.

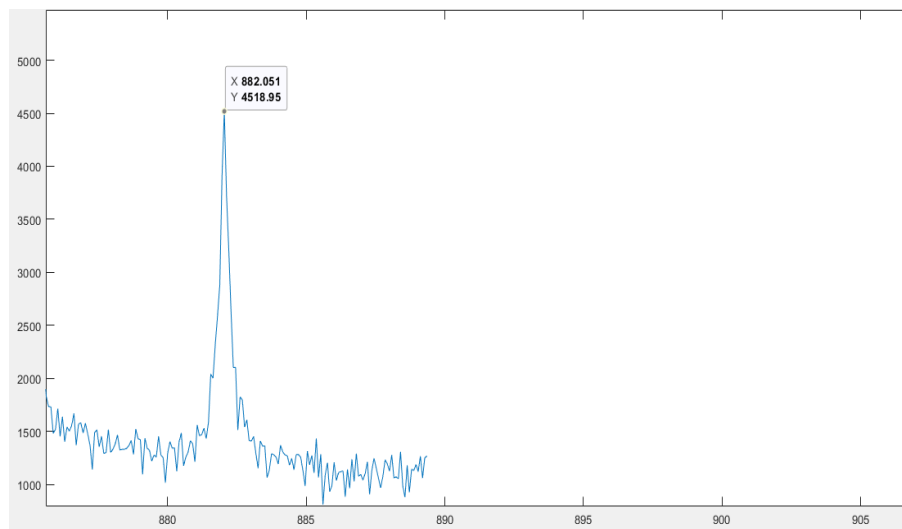


Figura 5.12. Espectros de emisión LIBS del oxígeno en la línea centrada en 882.05 nm, con tiempos de retraso: 0ns=punto 1.

O – Tipo II:

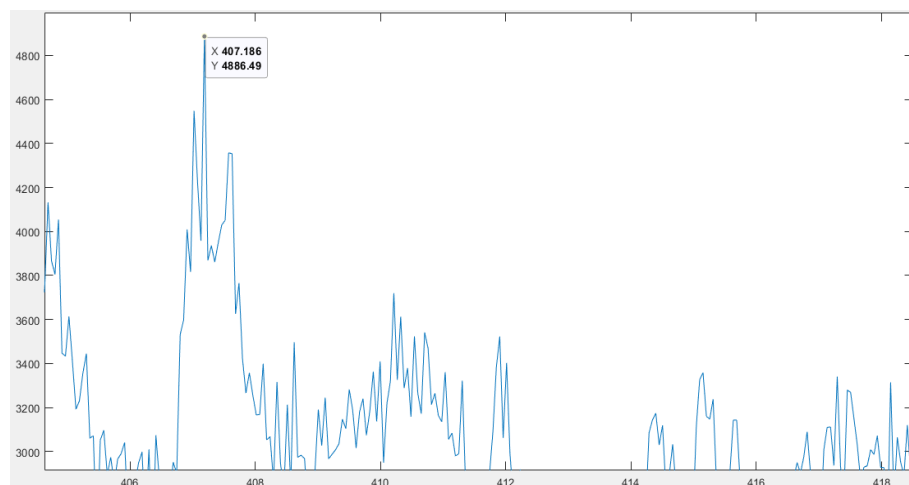


Figura 5.13. Espectro de emisión LIBS del oxígeno con banda centrada en 407.57 nm, con tiempo de retraso: 0ns.

Nitrógeno atómico:

N– Tipo I:

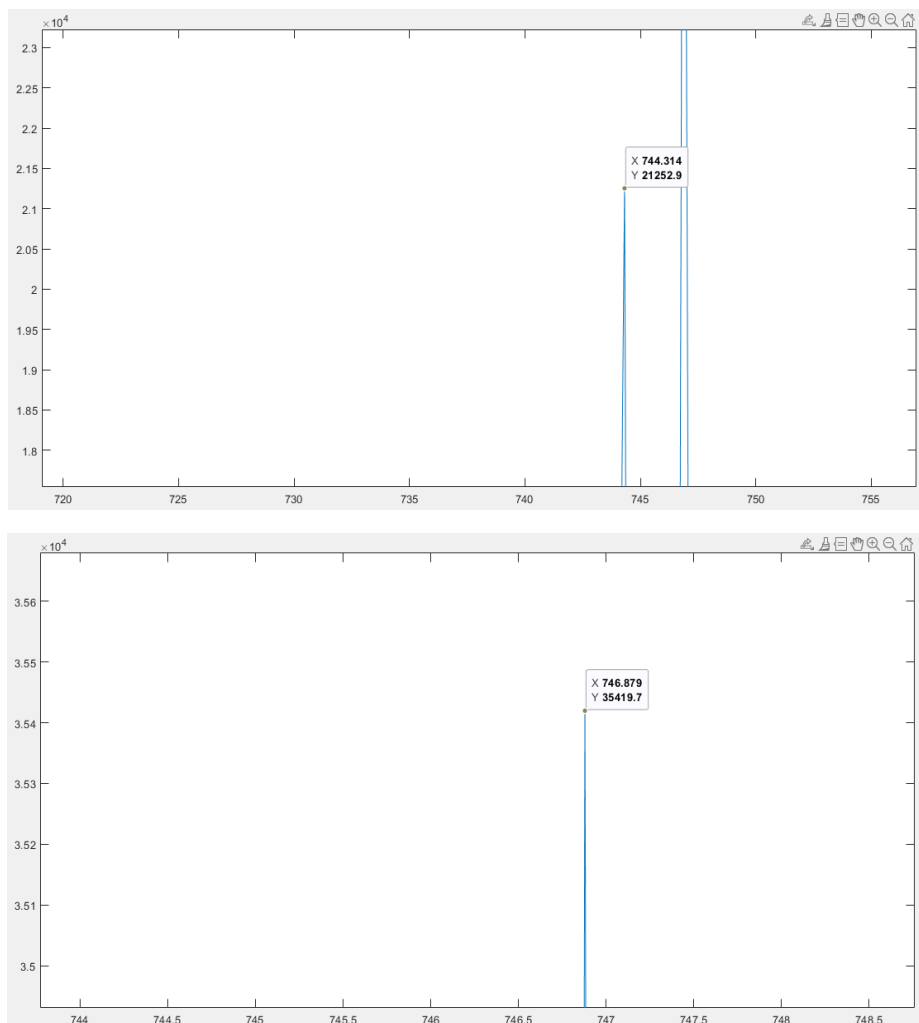


Figura 5.14. Espectros de emisión LIBS del nitrógeno en las líneas centradas en 744.3nm y 746.8 nm, con tiempo de retraso: 0ns = punto 1.

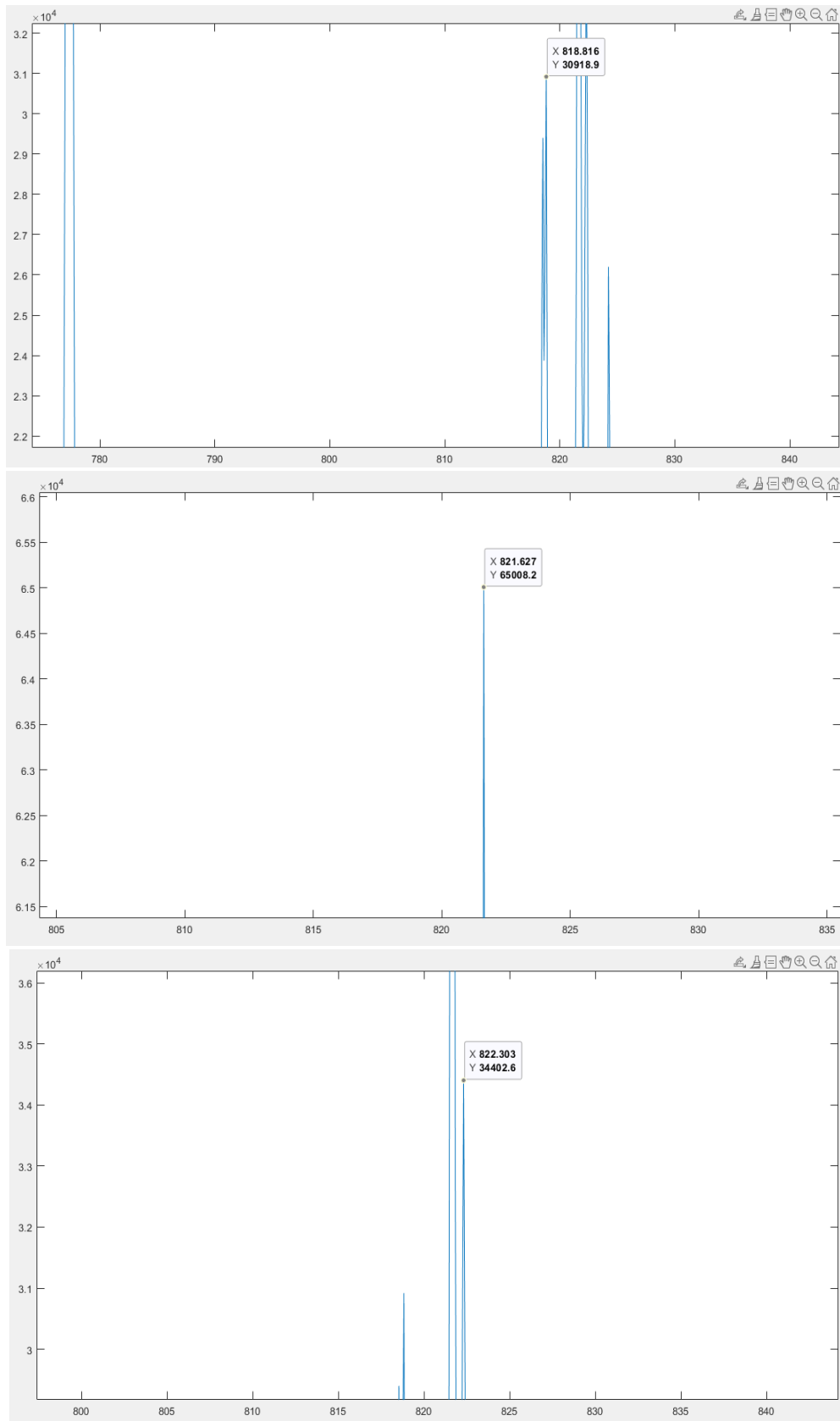


Figura 5.15. Espectros de emisión LIBS del nitrógeno en las líneas centradas en 818.81 nm ,821.62nm y 822.30 nm, con tiempo de retraso: Ons = punto 1.

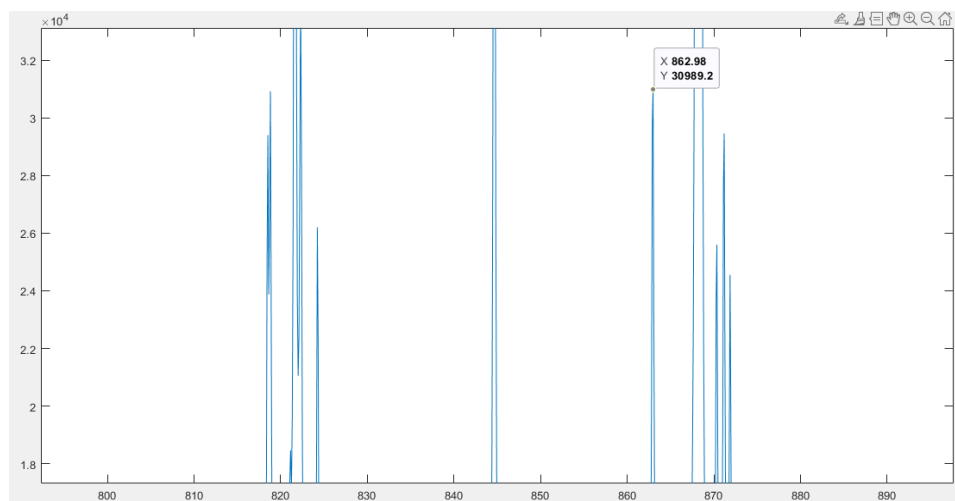


Figura 5.16. Espectros de emisión LIBS del nitrógeno en la línea centrada en 862.98 nm, con tiempo de retraso: 0ns=punto 1.

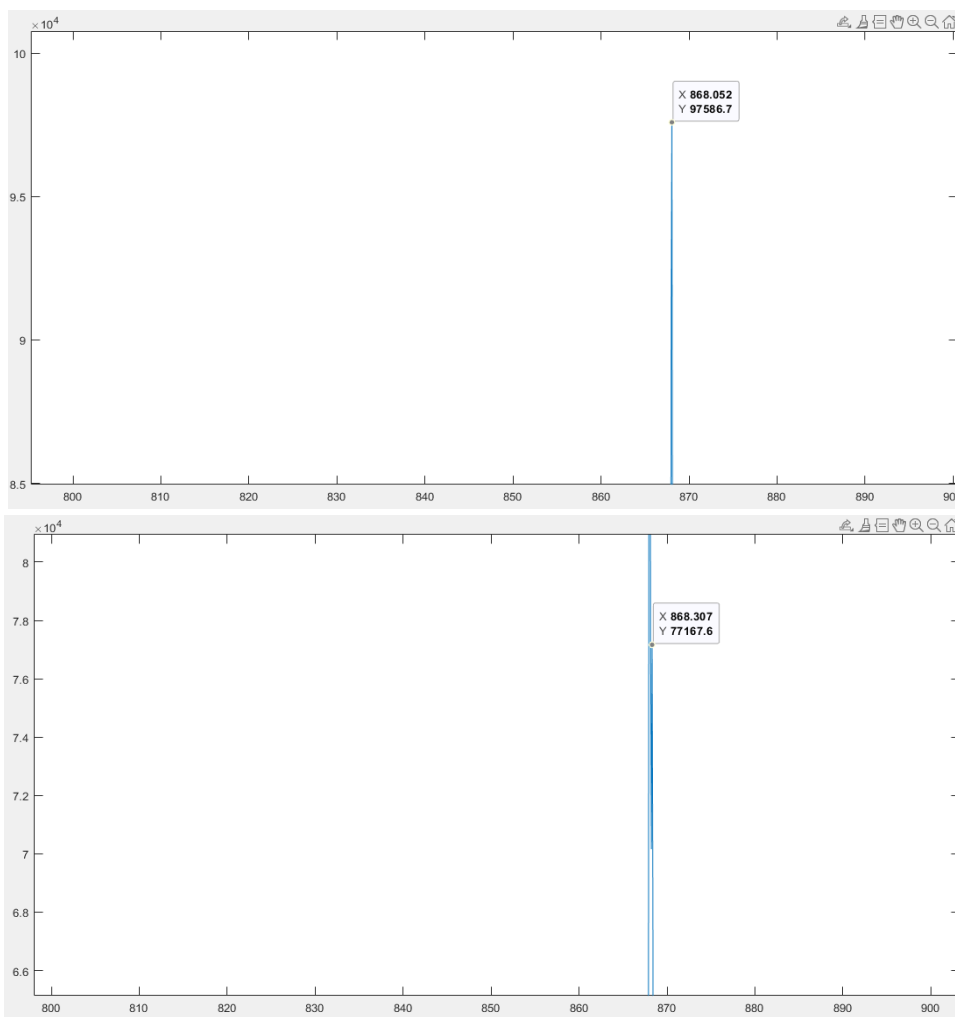


Figura 5.17. Espectros de emisión LIBS del nitrógeno en las líneas centradas en 868.052 nm y 868.307 nm, con tiempo de retraso: 0ns = punto 1.

N- Tipo II:

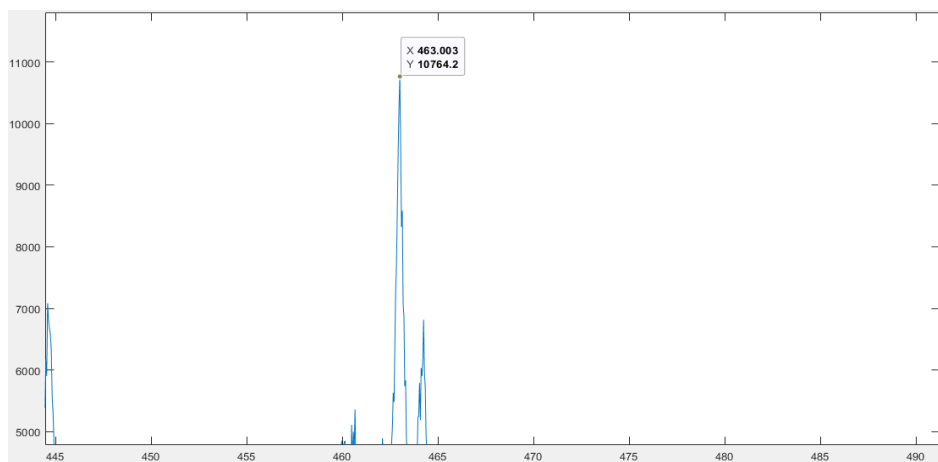


Figura 5.18. Espectros de emisión LIBS del nitrógeno centrada en 463 nm, con tiempo de retraso: Ons = punto 1.

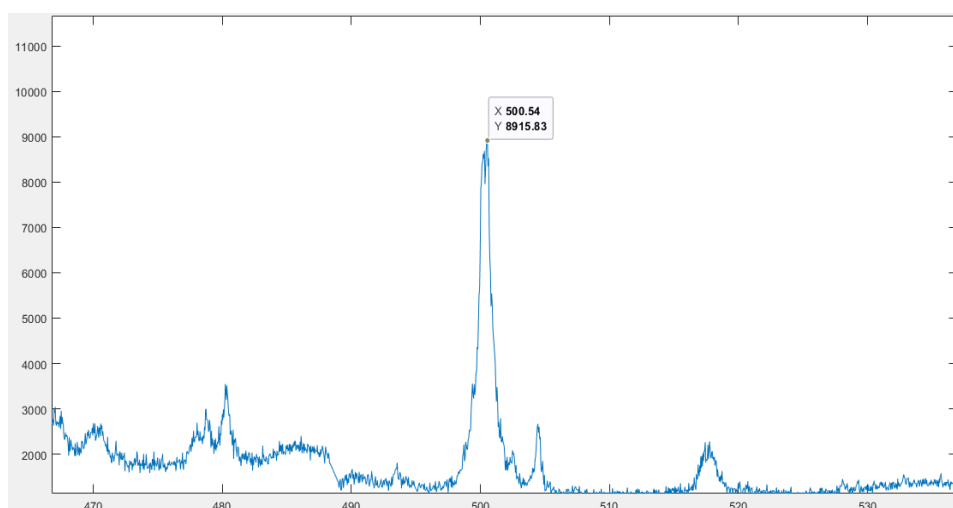


Figura 5.19. Espectros de emisión LIBS del nitrógeno centrada en 500.5 nm, con tiempo de retraso: Ons = punto 1.

Gas Argón:

Ar – Tipo I:

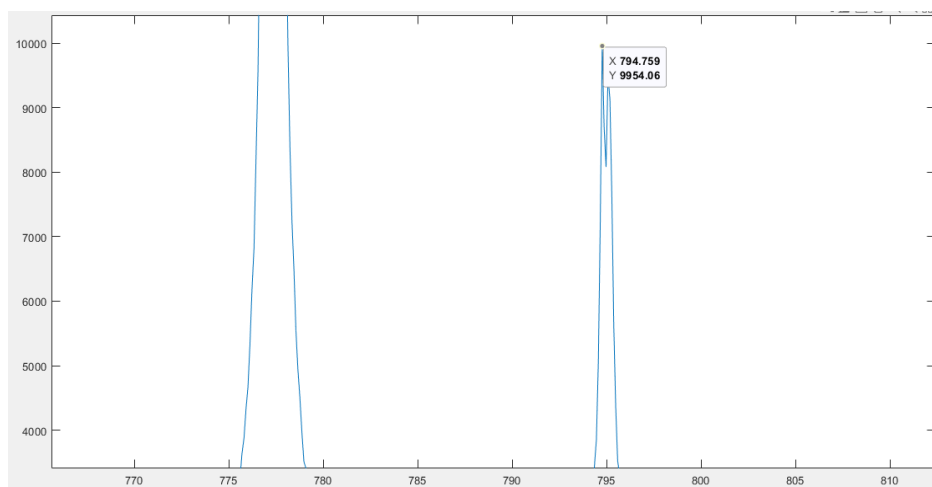


Figura 5.20. Espectros de emisión LIBS del Argón centrada en 794.81 nm, con tiempos de retraso: Ons = punto 1.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad (u.a) I_1 - punto 1	Intensidad (u.a) I_4 - punto 4	Proporción I_1/I_4
H (línea alfa)	656.28	9662.79	4697.34	2.057
H (línea beta)	486.1	2400.99	508.52	4.721
C - I	833.5	1172.6	175.507	6.681
C - II	391.87	2895.87	-	-
C - II	436.82	1285.9	650.69	-
C - II	480.26	3406.3	-	-
O - I	715.78	3990.09	1271.98	3.136
O - I	777.17	94142.5	49320	1.908
O - I	777.382	88392.4	41327.9	2.138
O - I	844.652	53630.9	30193.8	1.776
O - I	882.051	4518.95	1618.51	2.792
O - II	407.18	4886.4	216.56	22.563
O - II	434.63	4029.31	-	-
N - I	742	11213.5	6060.5	1.850
N - I	744.31	21252.9	10644.9	1.996
N - I	746.87	35419.7	19608.4	1.806
N - I	818.52	29399.7	14267.7	2.060
N - I	818.81	30918.9	14642	2.111
N - I	820.07	8974.03	2980.3	3.011
N - I	821.14	18464.3	7249.42	2.547
N - I	821.62	65008.2	34846.9	1.865
N - I	822.30	34402.6	15275	2.252
N - I	824.22	26200.3	13926.5	1.881
N - I	862.89	30989.2	17278.9	1.793
N - I	868.052	97586.7	50721.4	1.921
N - I	868.137	-	31633.2	-
N - I	868.307	77167.6	34783	2.218
N - I	870.346	25600.5	11882.8	2.154
N - I	871.191	29454.2	14290.8	2.061
N - I	871.866	24548.3	11702.9	2.097
N - I	872.28	6858.2	2314.4	2.963
N - I	874.8	3412.27	1349.8	2.527
N - II	463	10764.2	-	-
N - II	500.54	8915.83	-	-
Ar - I	795.06	9496.89	3384.7	2.805
Ar - I	811.55	2601.65	966.99	2.690

Tabla 5.1: Comparación de intensidades entre líneas espectrales principales de la composición atmosférica a diferentes tiempos de retraso.

IDENTIFICACIÓN DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES EN AIRE USANDO LÁSER DE DOBLE PULSO

Se muestra los resultados para la identificación de líneas espectrales vinculadas a CO_2 en el aire. Para ello se utilizaron dos parámetros del láser: tiempo de retraso y, el disparo del haz láser con doble pulso sintonizado a 1064 nm. Se analizó las mediciones bajo variaciones en los parámetros mencionados.

CASO 1: Tiempo entre pulso y pulso láser constante con tiempo de retraso variable

Se mantiene fijo el tiempo de retraso entre el doble del pulso láser, compuestos por un tren de pulsos secuenciales e idénticos separados $1\mu\text{s}$ (valor estándar) para todas las medidas, mientras que solo modificamos el tiempo de retraso de lectura tal como se realizó en la primera parte. La energía de bombeo empleada fue a 27J y energía de los pulsos láser en 133mJ. En esta prueba los tiempos de retraso usados fueron 0ns, 1500ns y 3000ns (punto 1, punto 4 y punto 7 respectivamente).

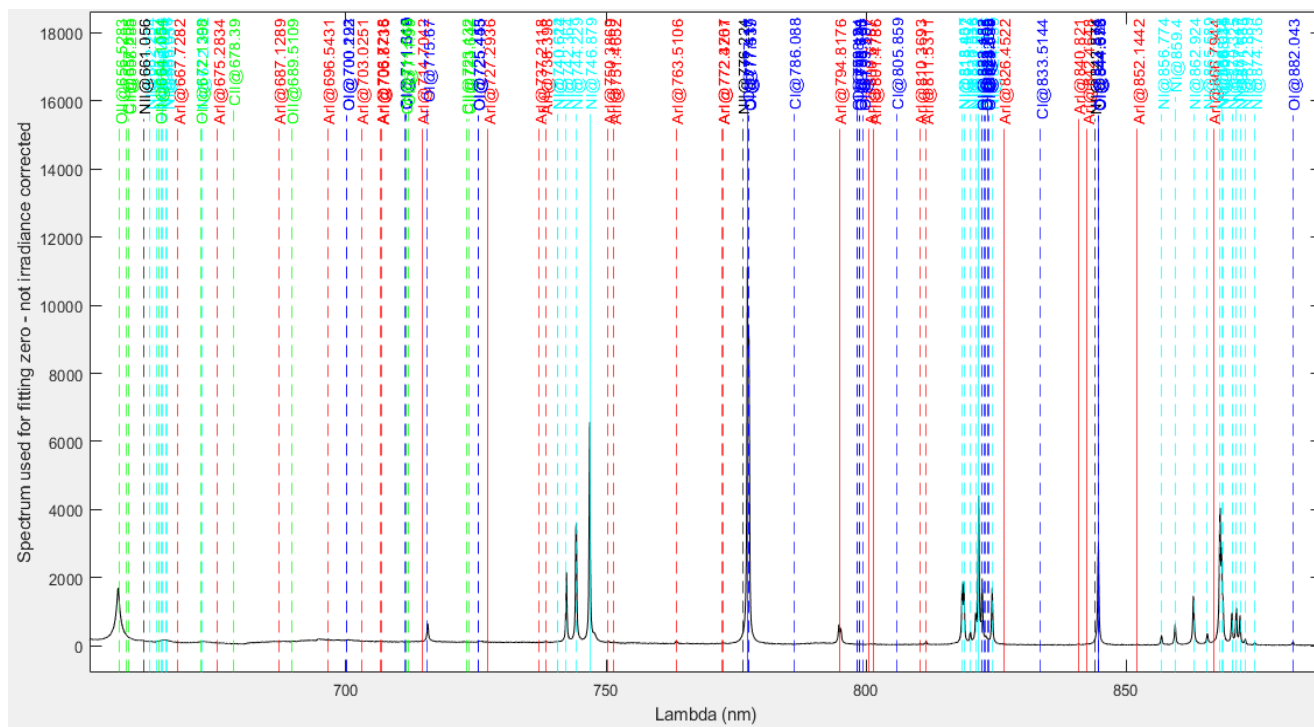


Figura 5.21. Espectros de emisión LIBS promediado por todos los tiempos de retrasos mezclados en una muestra de aire, correspondientes a plasmas generados bajo excitación láser con doble pulsado, Nd: YAG en 1064nm. La ventana espectral va desde los 200 nm hasta 890nm.

C -II:

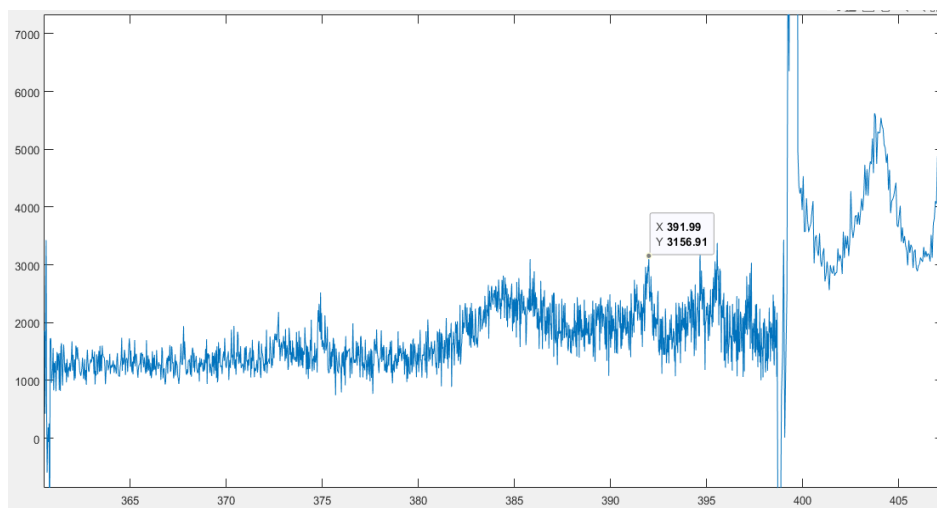


Figura 5.22. Espectros de emisión LIBS (doble pulso) de carbono centrada en 391.99 nm, tiempo de retraso: 0ns = punto 1.

O -I:

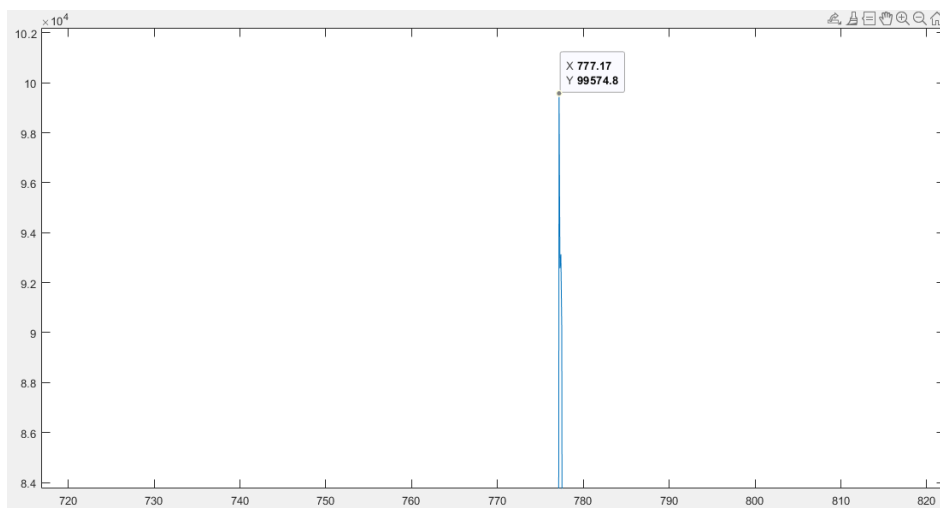


Figura 5.23. Espectros de emisión LIBS (doble pulso) de oxígeno centrada en 777.17 nm, tiempo de retraso: 0ns = punto 1.

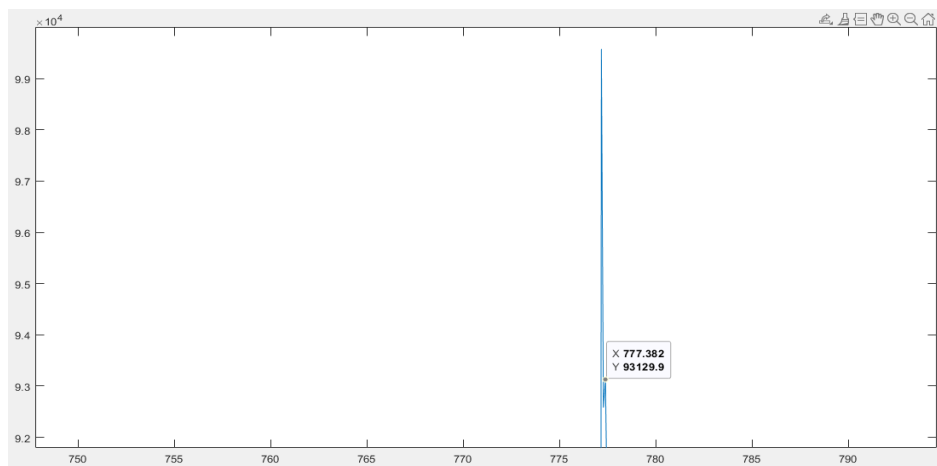


Figura 5.24. Espectros de emisión LIBS (doble pulso) de oxígeno centrada en 777.382 nm, tiempo de retraso: 0ns = punto 1

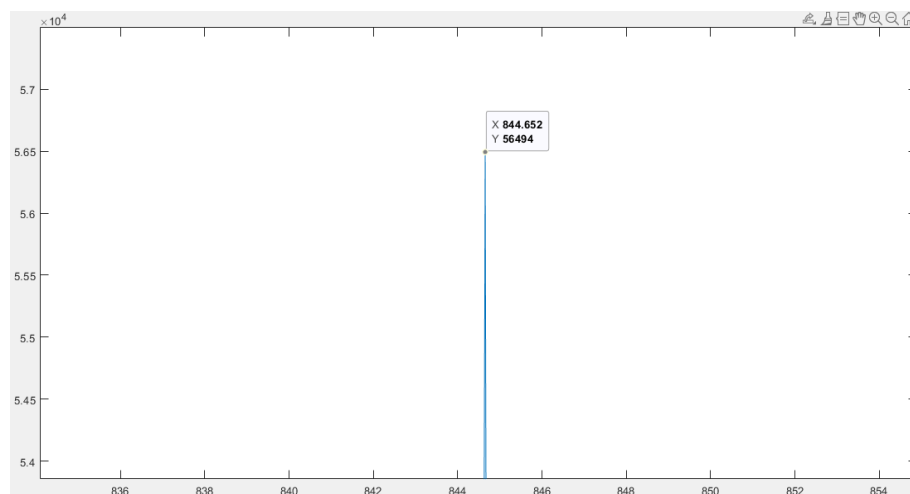


Figura 5.25. Espectros de emisión LIBS (doble pulso) de oxígeno centrada en 844.652 nm, tiempo de retraso: 0ns = punto 1.

N - I:

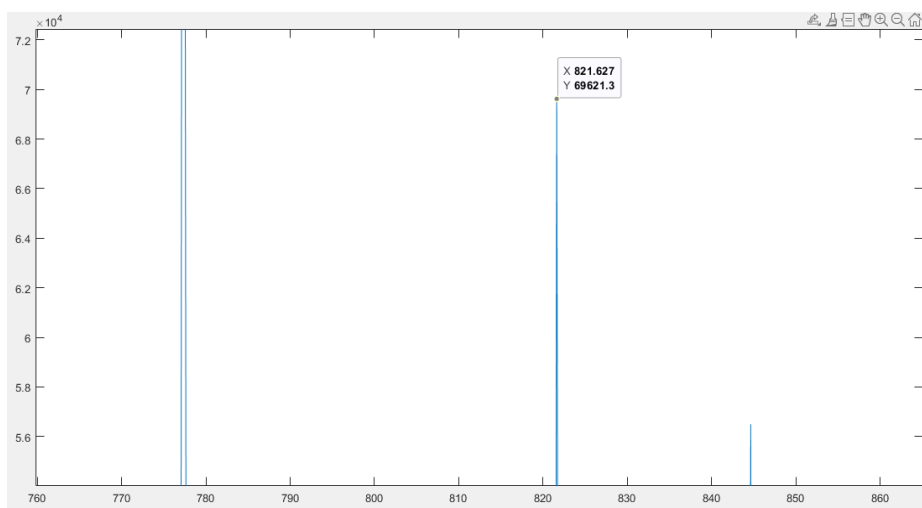


Figura 5.26. Espectros de emisión LIBS (doble pulso) de nitrógeno centrada en 821.62 nm, tiempo de retraso: 0ns = punto 1.

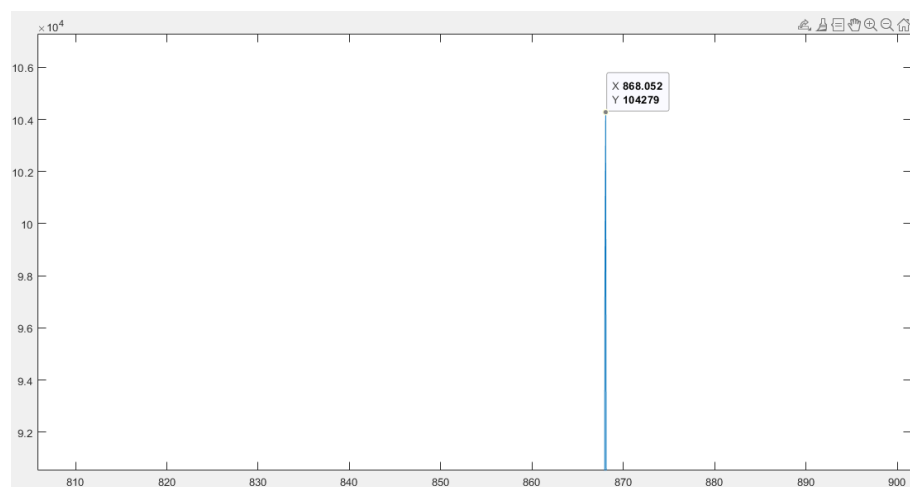


Figura 5.27. Espectros de emisión LIBS (doble pulso) de nitrógeno centrada en 868.052 nm, tiempo de retraso: 0ns = punto 1.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad (u.a) I_1 - punto 1	Intensidad (u.a) I_4 - punto 4	Proporción I_1/I_4
H (línea alfa)	656.23	10141.5	4845.17	2.093
H (línea beta)	486.1	2502.45	598.05	4.184
C - I	833.5	1328.41	193.35	6.870
C - II	391.87	3156.91	1161.8	2.717
O - I	715.78	4292.54	1362.1	3.151
O - I	777.17	99574.8	52461.6	1.898
O - I	777.382	93129.9	43807.8	2.125
O - I	844.652	56494	31925	1.769
O - I	882.051	4468.37	1595.29	2.800
O - II	407.18	5125.52	262.98	19.490
N - I	742	12283.7	6543.23	1.877
N - I	744.31	22553.9	11327.6	1.991
N - I	746.87	37736.8	21176.5	1.782
N - I	818.52	31692.8	15143	2.092
N - I	818.81	32670.7	15374.8	2.124
N - I	820.07	9383.77	3257.07	2.881
N - I	821.14	19937.3	7843.45	2.541
N - I	821.62	69621.3	38050.1	1.829
N - I	822.30	37116.9	15990.4	2.321
N - I	824.22	28613.6	15113.3	1.893
N - I	862.98	32665.7	18342.8	1.780
N - I	868.052	104279	53622.8	1.944
N - I	868.307	81943.7	37428.3	2.189
N - I	870.346	27573.1	12691.3	2.172
N - I	871.191	31886.4	15122.1	2.108
N - I	871.866	25730.7	12074.9	2.130
N - II	463	11543	368.7	31.307
Ar - I	794.75	10630.7	3664.43	2.90
Ar - I	811.55	2714.3	1006.28	2.69

Tabla 5.2: Comparación de intensidades entre líneas espectrales principales de la composición atmosférica a diferentes tiempos de retraso generadas por láser de doble pulso.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad (u.a) I_1 - punto 1	Intensidad (u.a) I_7 - punto 7	Proporción I_1/I_7
O - I	777.17	99574.8	25519.4	3.902
O - I	777.382	93129.9	20064.9	4.641
O - I	844.652	56494	16010.1	3.528
N - I	821.62	69621.3	17868.2	3.896
N - I	868.052	104279	24897.4	4.188
N - I	868.307	81943.7	17143.3	4.779

Tabla 5.3: Comparación entre líneas espectrales de oxígeno y nitrógeno atómico de mayor intensidad vinculados a la presencia de CO₂ en el aire a diferentes tiempos de retraso generadas por láser de doble pulso.

CASO 2: Tiempo entre pulso y pulso láser variable con tiempo de retraso constante

Se mantiene fijo el tiempo de retraso de lectura entre láser y espectrómetro de 1000 ns (valor típico por defecto) para todas las medidas, mientras que variamos el tiempo de retraso entre los dos pulsos láser el primer punto con 500ns, el segundo punto con 1000ns, el tercero con 1500ns, etc. Dichos retrasos entre pulsos abarcan desde los 500ns hasta los 5000ns. Para esta prueba solamente se usó los puntos con retraso de 500ns y 2000ns.

Energía de bombeo: 27 J

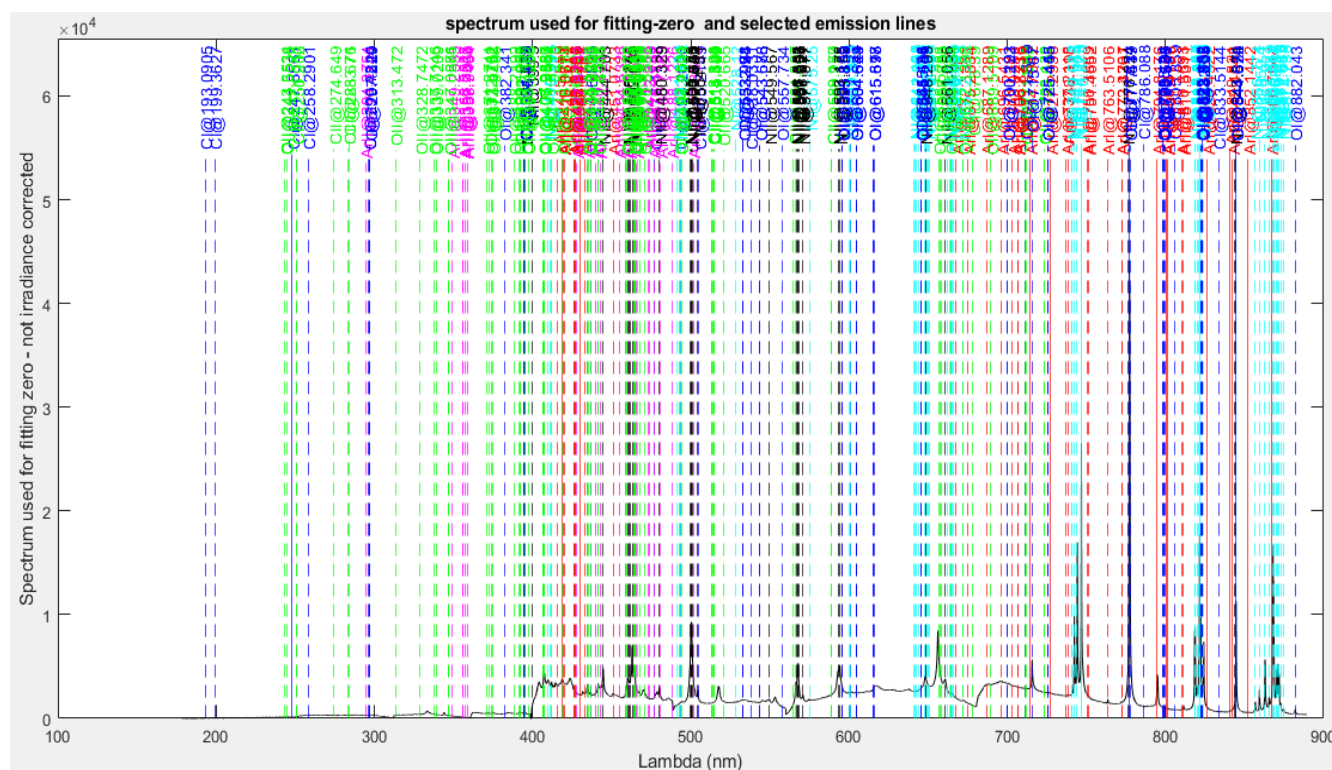


Figura 5.28. Espectros de emisión LIBS promediado por todos los tiempos de retraso entre los pulsos láser, sobre una muestra de aire, correspondientes al plasma generado bajo excitación láser con doble pulsado, Nd: YAG en 1064nm a 27J.

C - II:

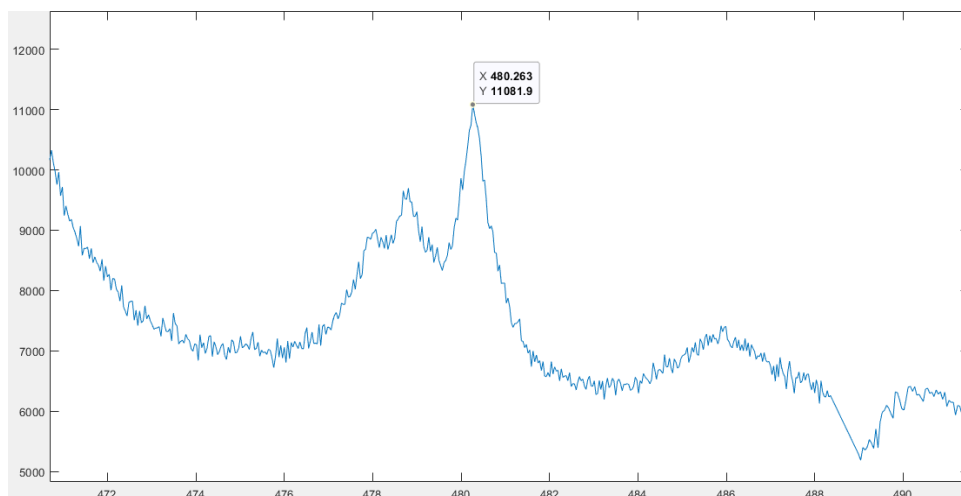


Figura 5.29. Espectros de emisión (doble pulso) de carbono centrada en 480.26 nm , tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.

O -I:

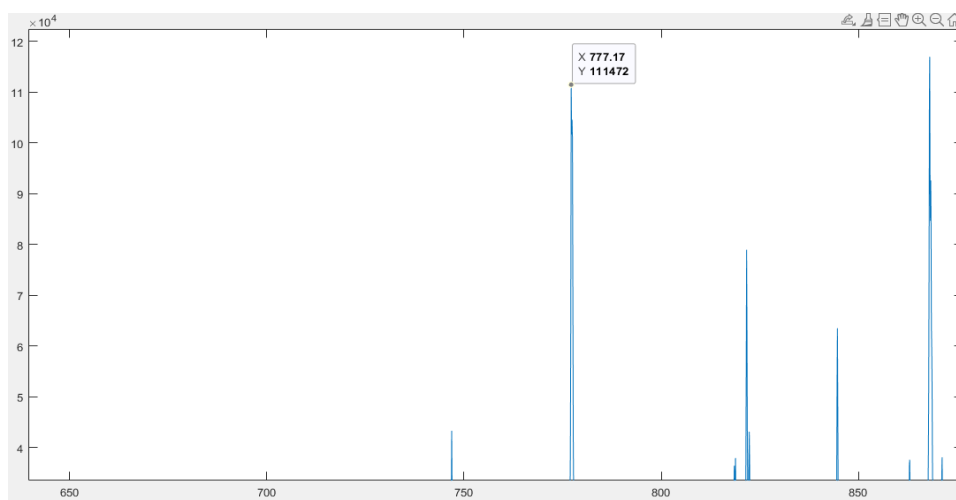


Figura 5.30. Espectros de emisión (doble pulso) de oxígeno centrado en 777.17 nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.

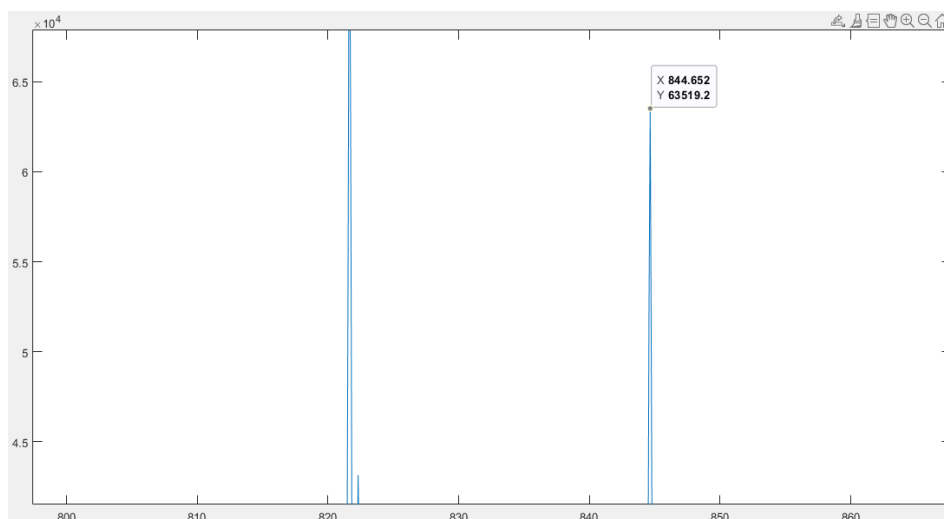


Figura 5.31. Espectros de emisión (doble pulso) de oxígeno centrado en 844.65 nm, tiempo de retraso entre pulsos:2000ns.

O -II:

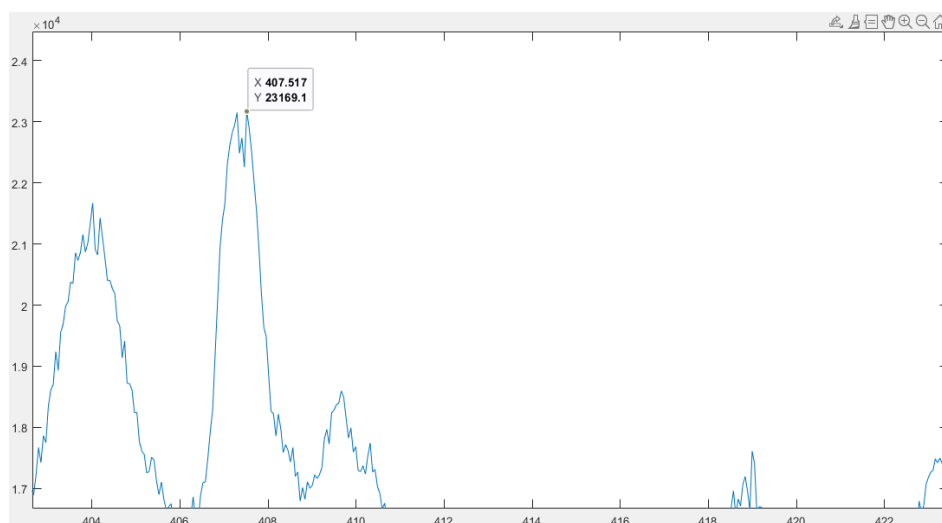


Figura 5.32. Espectros de emisión (doble pulso) de oxígeno centrado en 407.46 nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.

N -I:

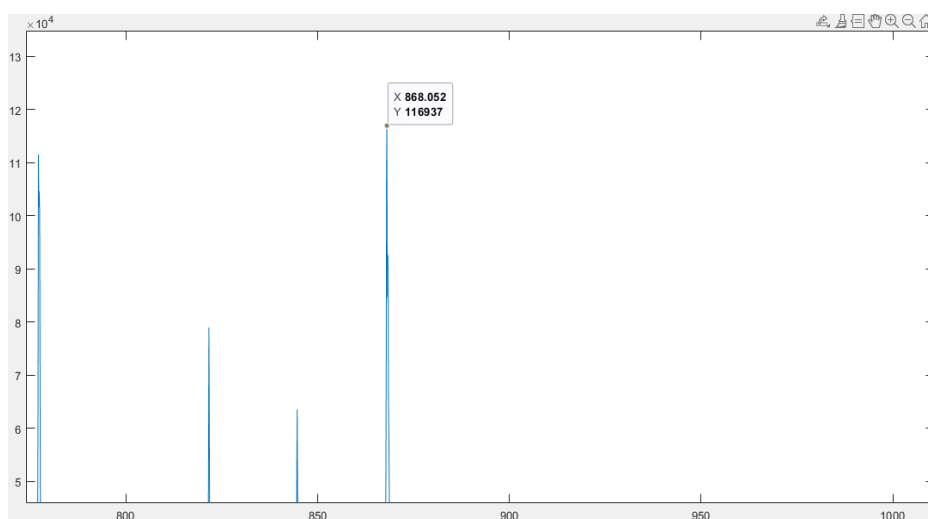


Figura 5.33. Espectros de emisión (doble pulso) de nitrógeno centrado en 868.05nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.

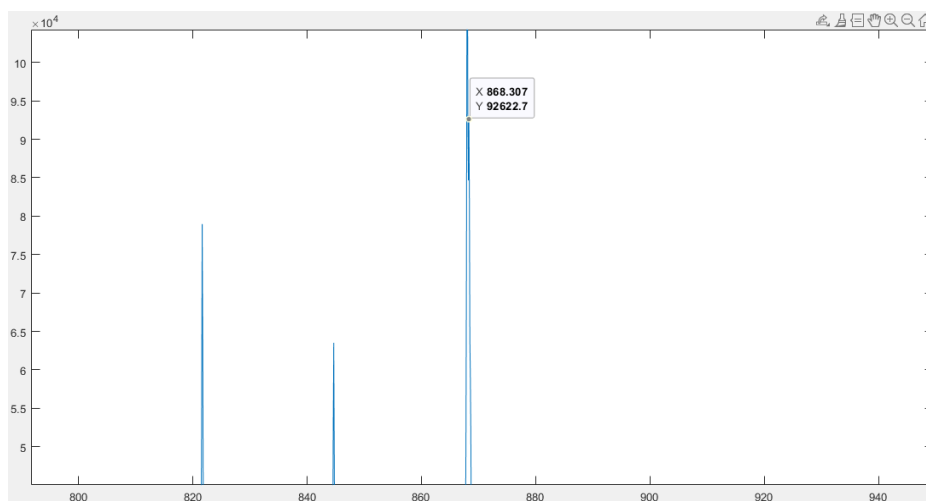


Figura 5.34. Espectros de emisión (doble pulso) de nitrógeno centrado en 868.30 nm, tiempo de retraso entre pulsos en 2000ns.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad (u.a) Pulso-pulso 500ns	Intensidad (u.a) Pulso-pulso 2000ns	Proporción I_{500}/I_{2000}
C-I	833.5	3389.02	3326.82	1.018
C-II	391.99	12902.9	12644.7	1.020
C-II	480.26	11114.8	11081.9	1.002
O-I	777.17	114293	111472	1.025
O-I	777.382	107831	104604	1.030
O-I	844.652	65862.6	63519.2	1.036
O-II	407.42	23232.9	23169.1	1.002
O-II	409.66	18902.4	18596.2	1.016
N-I	821.62	80513.5	78958.5	1.019
N-I	868.052	119892	116937	1.025
N-I	868.307	94236.9	92622.1	1.017

Tabla 5.4: Comparación entre líneas espectrales de las especies atómicas de mayor intensidad vinculadas a la presencia de CO₂ en el aire a diferentes tiempos de retraso entre los dos pulsos del láser.

Energía de bombeo: 30 J

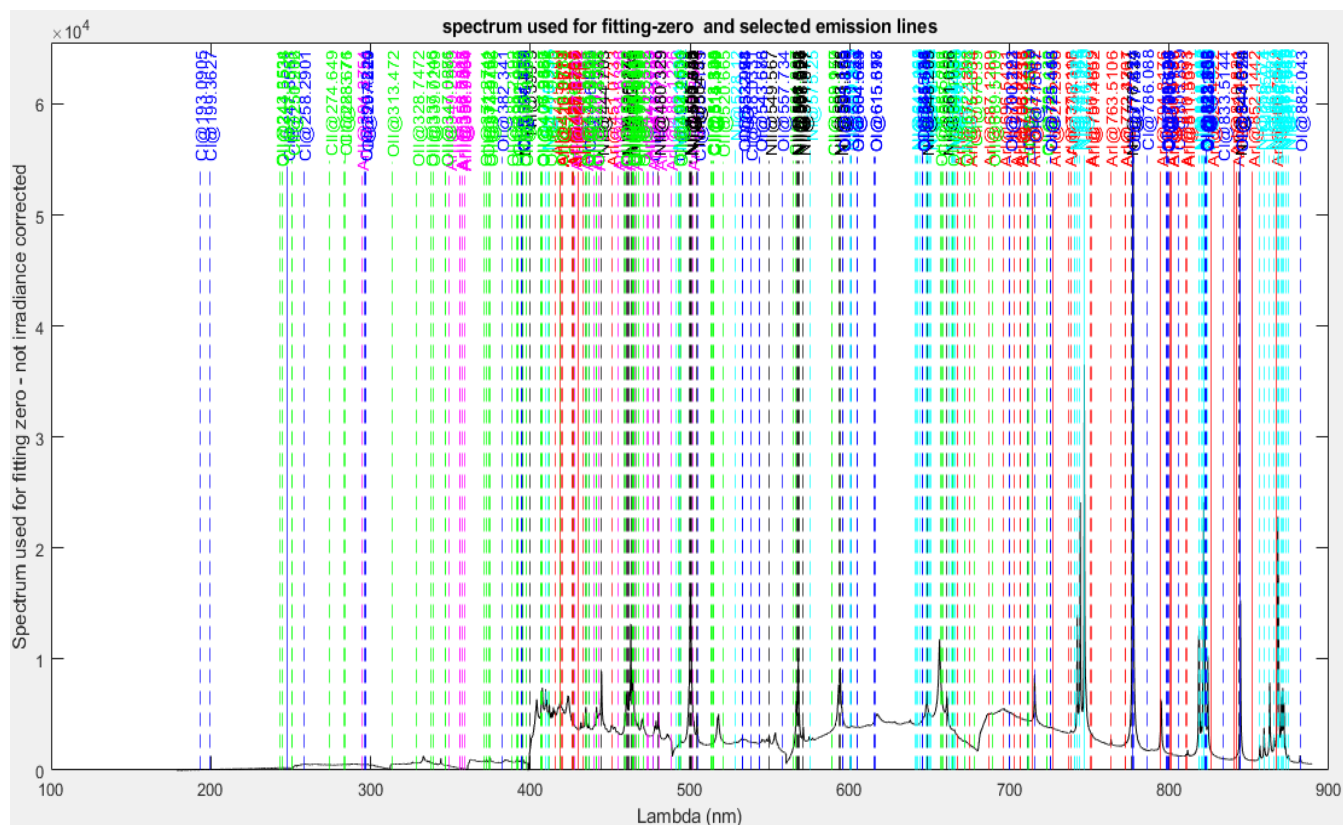


Figura 5.35. Espectros de emisión LIBS promediado por todos los tiempos de retraso entre los pulsos láser, sobre una muestra de aire, correspondientes al plasma generado bajo excitación láser con doble pulsado, Nd: YAG en 1064nm a 30 J.

C - II:

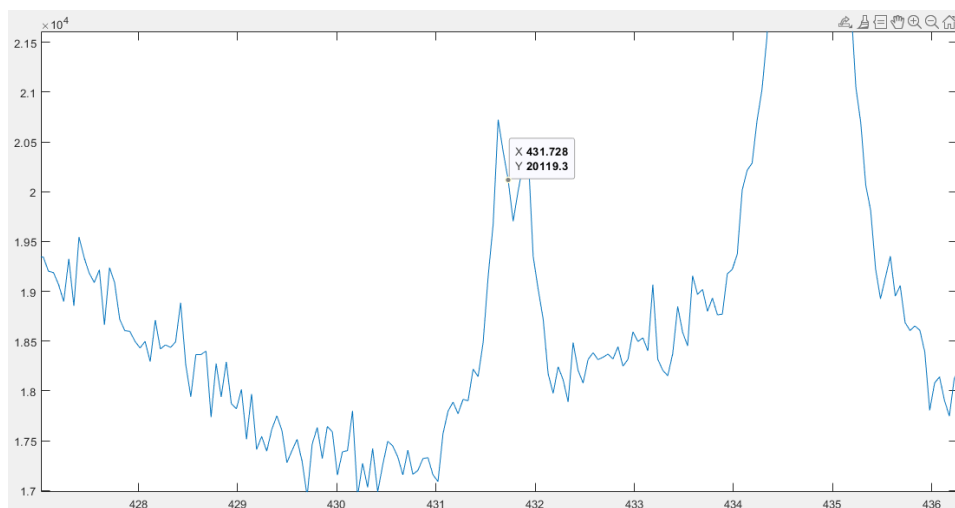


Figura 5.36. Espectros de emisión (doble pulso) de carbono centrado en 431.72 nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.

O - II:

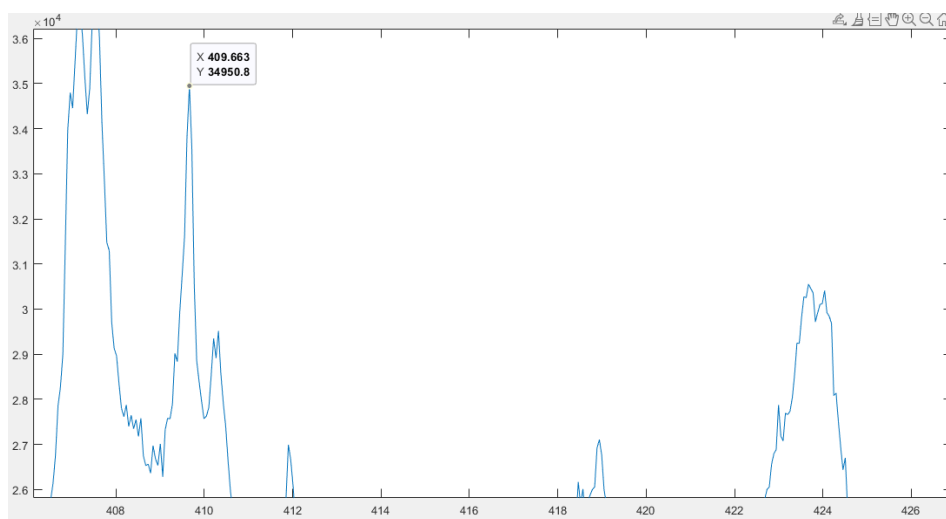


Figura 5.37. Espectros de emisión (doble pulso) de oxígeno centrado en 409.66 nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.

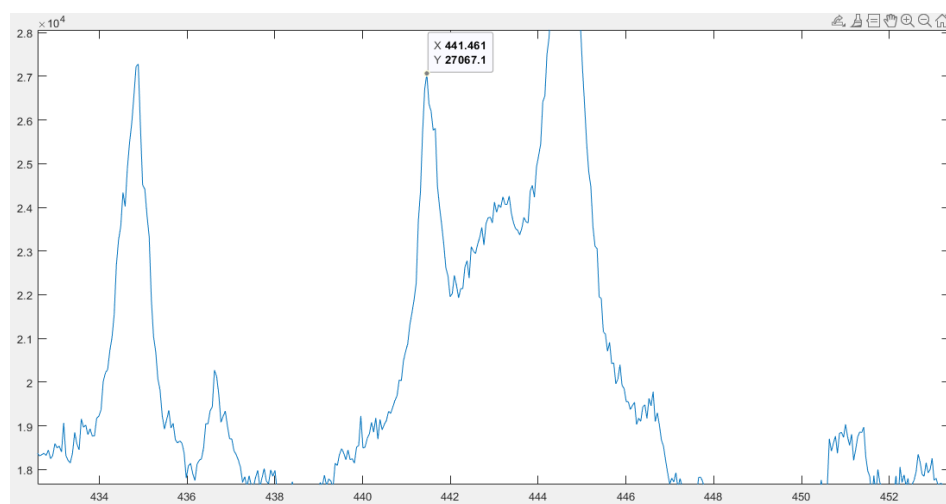


Figura 5.38. Espectros de emisión (doble pulso) de oxígeno centrado en 441.46 nm, tiempo de retraso entre pulsos: 2000ns.

<i>Elemento</i>	<i>Longitud de onda (nm)</i>	<i>Intensidad (u.a) Pulso-pulso 500ns</i>	<i>Intensidad (u.a) Pulso-pulso 2000ns</i>	<i>Proporción I_{500}/I_{2000}</i>
C - II	397.24	20251.3	20146.7	1.005
C - II	431.72	21050.3	20119.3	1.046
C - II	570.8	9071.4	8446.5	1.073
O - II	372.72	16970.3	15853.6	1.070
O - I	395.5	24070.8	22808.5	1.055
O - II	409.66	37235.9	34950.8	1.065
O - II	441.46	28332	27067.1	1.046

Tabla 5.5: Comparación entre líneas espectrales de oxígeno y carbono vinculadas a la presencia de CO₂ en el aire a diferentes tiempos de retraso entre los dos pulsos del láser con energía de pulso 160mJ.

<i>Elemento</i>	<i>Longitud de onda (nm)</i>	<i>Intensidad (u.a) Pulso-pulso 500ns</i>	<i>Intensidad (u.a) Pulso-pulso 2000ns</i>	<i>Proporción I_{500}/I_{2000}</i>
O - I	777.17	147959	138251	1.070
O - I	777.382	144332	135491	1.065
N - I	868.052	159560	147611	1.080
N - I	868.307	131366	123277	1.065

Tabla 5.6: Comparación entre líneas espectrales de oxígeno y nitrógeno atómico de mayor intensidad vinculados a la presencia de CO₂ en el aire a diferentes tiempos de retraso generadas por láser de doble pulso con energía de pulso a 160mJ.

CASO 3: Tiempo entre los dos pulsos láser y tiempo de retraso constantes

En esta prueba se hace uso de una celda la cual confina parte del aire circulante dentro del laboratorio, este gas encerrado parcialmente, represento la muestra a analizar. Los parámetros de tiempo de retraso de lectura fijado en 1μs, así como tiempo entre los pulsos láser también en 1μs, se mantendrían invariables en cada medición. Las mediciones se dieron ejecutando 10 ráfagas (10 puntos), es decir, cada ráfaga equivale a 15 disparos de pulsado láser doble y, bajo condiciones de atmosfera normal a temperatura ambiente. La energía de bombeo a 27J y energía de los pulsos láser en 133mJ.

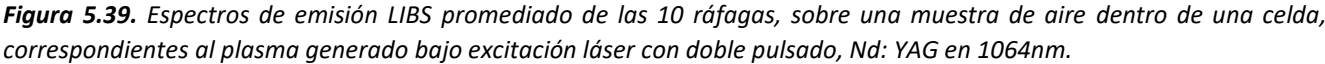


Tabla 5.7: Especies atómicas de mayor intensidad vinculados a la presencia de CO₂ en el aire dentro de la celda, detectadas para la primera ráfaga mediante láser de doble pulso.

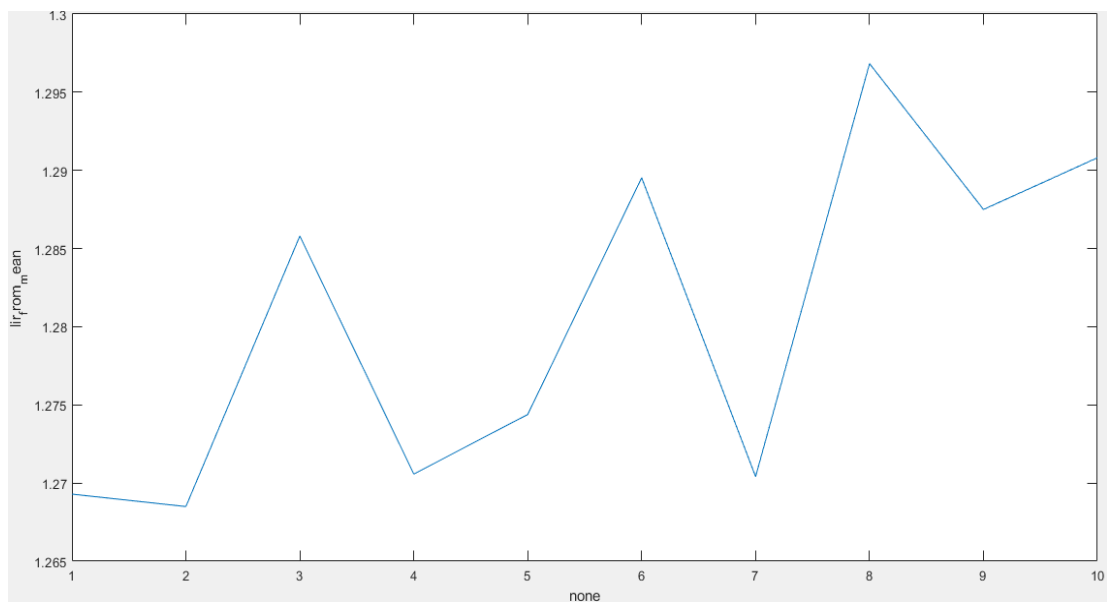


Figura 5.40. Cociente de intensidades entre las líneas del nitrógeno N-I centrado en 821.627nm y oxígeno O-I centrado en 844.652nm, evaluado en cada punto (10 ráfagas).

CASO 4: Tiempo entre los dos pulsos láser y tiempo de retraso constantes con incremento de nitrógeno.

Se propone la prueba bajo las mismas condiciones de los parámetros dado en el caso 3, con retraso de lectura $1\mu s$ y retraso pulso $1\mu s$. La modificación aparece al abrir una botella de gas nitrógeno y suministrar de manera lenta en el interior de la celda por medio de un canal diseñado previamente en la propia celda, esto con el fin de generar un cambio significativo en la concentración de nitrógeno en la muestra de aire. Las mediciones a 10 ráfagas (10 puntos) Además, en el interior de la celda, se colocó un detector de calidad del aire y registrar los valores que alcanzaría el CO_2 . Energía de bombeo a 27J y energía de los pulsos láser en 133mJ.

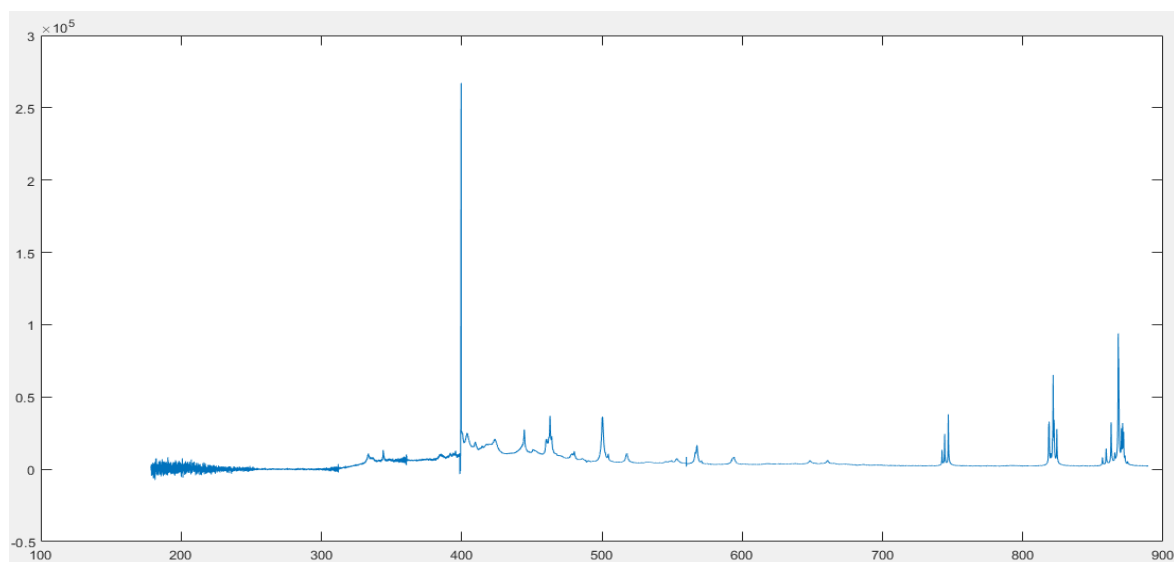


Figura 5.41. Espectro de emisión LIBS (doble pulso) en la primera ráfaga-punto 1, con exceso de gas nitrógeno en una muestra de aire.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad (u.a) 1ra ráfaga
C-II	391.898	10934.3
O-I	777.17	2525.2
O-II	409.663	18836.1
N-I	868.052	93922.3
N-I	868.307	76578.4
N-I	821.627	65203.7

Tabla 5.8: Especies atómicas de mayor intensidad vinculados a la presencia de CO₂ en el aire con incremento de nitrógeno dentro de la celda, detectadas para la primera ráfaga mediante láser de doble pulso.

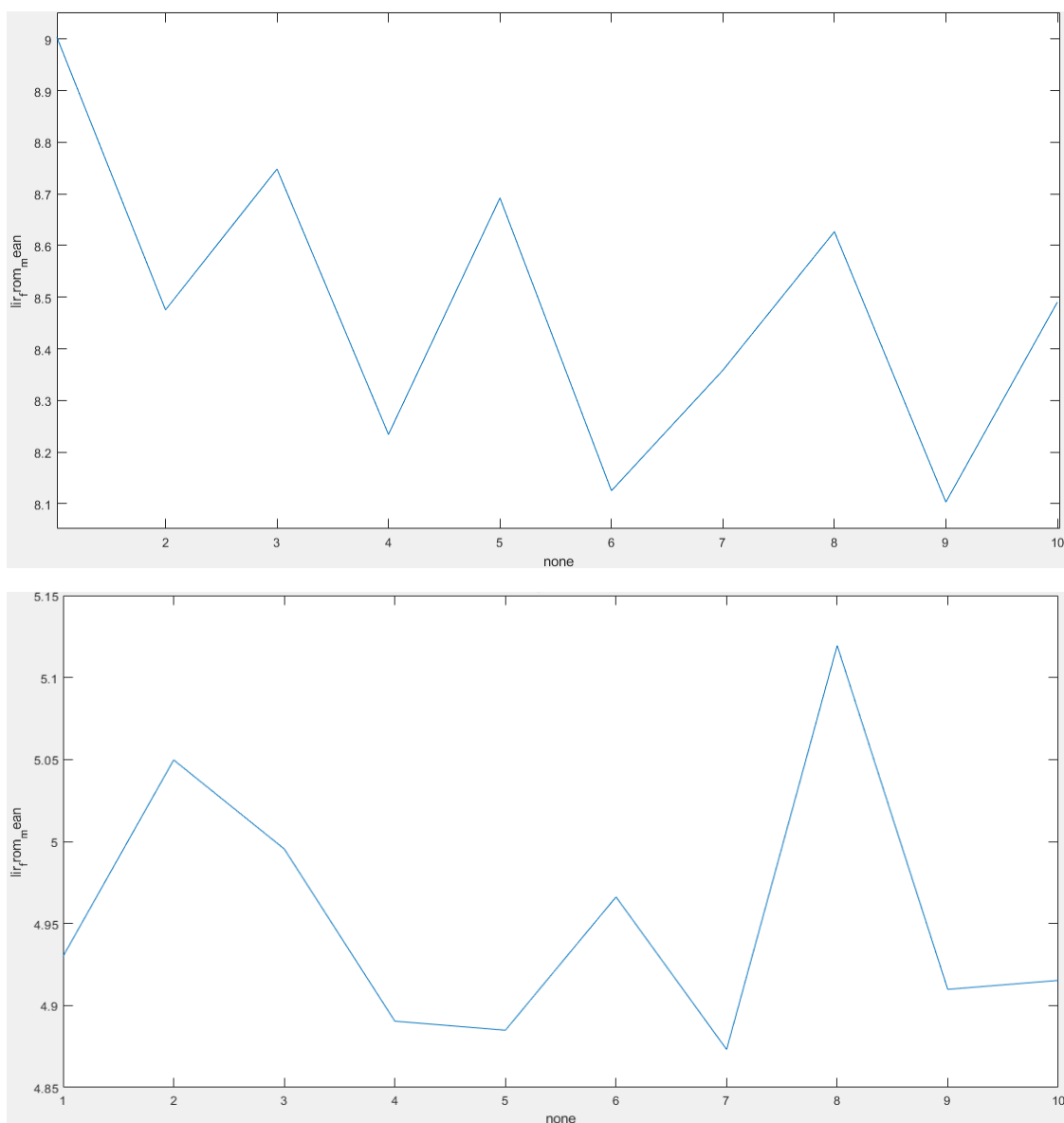


Figura 5.42. Cocientes de intensidades entre: (superior) Líneas N-I en 868.052nm y C-II en 391.898nm. (inferior) Líneas N-I en 868.052nm y O-II en 409.663 nm. Ambos casos evaluados en cada punto (10 ráfagas).

CASO 5: Tiempo entre los dos pulsos láser y tiempo de retraso constantes con disminución de nitrógeno.

En esta prueba se dejó fluyendo nitrógeno gaseoso dentro de manera lenta de la celda, luego se corta el suministro de nitrógeno, a partir de allí se efectuó las medidas. Con el fin de analizar como decae el nitrógeno en el tiempo verificando como cambia la concentración atmosférica alta de nitrógeno hacia una concentración normal atmosférica. Para esto, se aumentó el número de ráfagas hasta 100 (equivalente a 100 puntos) de 15 disparos cada una, todas bajo las mismas condiciones. Además, Se mantuvo los parámetros de retraso en $1\mu\text{s}$ y retraso de pulsos en $1\mu\text{s}$, así como el detector de CO_2 en el interior de la celda. La fuente láser opero con una energía de bombeo a 27J y energía de los pulsos láser en 133mJ.

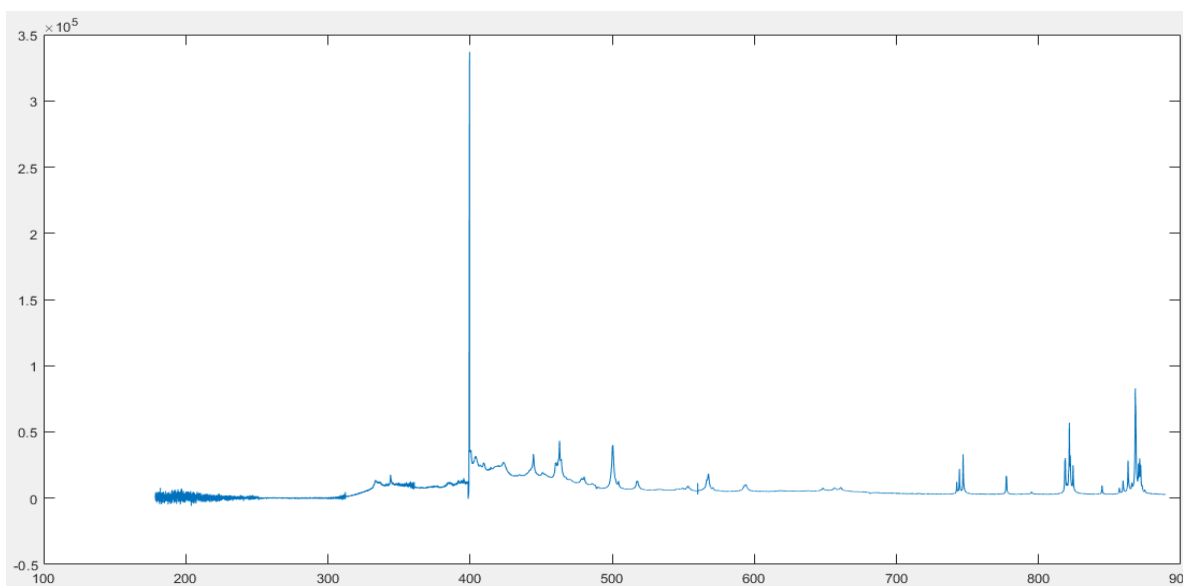


Figura 5.43. Espectro de emisión LIBS (doble pulso) en la ráfaga 50 (punto 50), con reducción de gas nitrógeno en una muestra de aire.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad (u.a) Ráfaga - 10	Intensidad (u.a) Ráfaga - 50	Intensidad (u.a) Ráfaga - 100
C-II	391.898	10816.4	12362.2	12509.1
O-I	777.17	4057.68	16497.1	26663
O-I	777.382	4116.6	16578.3	26585.7
O-I	844.652	3390.02	9560.2	14988.9
N-I	868.052	73763	82913.1	78489.6
N-I	868.307	61693.4	70347.4	66804.1
N-I	821.627	50642	57012.1	53752
N-I	746.879	29442.8	33083.3	31448.1

Tabla 5.9: Especies atómicas de mayor intensidad vinculados a la presencia de CO_2 en el aire con reducción progresiva de nitrógeno dentro de la celda, detectadas para las ráfagas 10, 50 y 100 mediante láser de doble pulso.

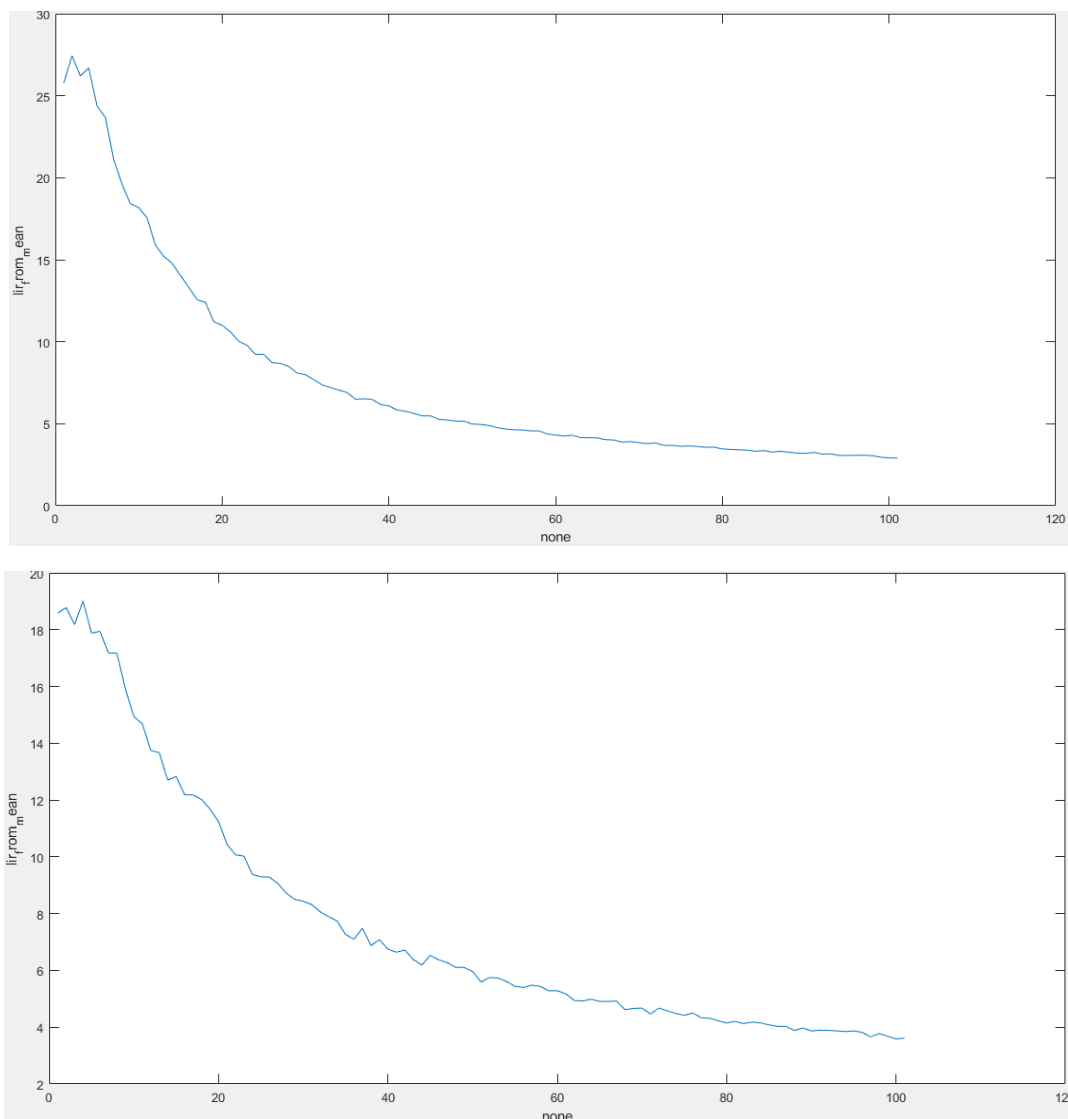


Figura 5.44. Cocientes de intensidades entre: (superior) Líneas N-I en 868.052nm y O-I en 777.17nm. (inferior) Líneas N-I en 821.627nm y O-I en 844.652 nm. Ambos casos evaluados en cada punto (100 ráfagas).

CASO 6: Tiempo entre los dos pulsos láser y tiempo de retraso constantes con incremento de dióxido de carbono.

En esta prueba modificamos la concentración del aire con atmosfera normal dentro de la celda, para ello suministramos dióxido de carbono gaseoso. El CO_2 se produjo al mezclar agua con sal de fruta, dando como resultado la efervescencia y, seguidamente producción de únicamente CO_2 en el interior de un recipiente. Dicho recipiente previamente se acoplo a la celda mediante una manguera que controla el flujo de gas. Esto con el fin de generar un cambio significativo de saturación en la concentración de CO_2 dentro la muestra de aire confinado. Para ello, se aumentó el número de ráfagas hasta 100 (equivalente a 100 puntos) de 15 disparos cada una, todas bajo las mismas condiciones. Siguiendo las mismas condiciones de los parámetros de retraso en $1\mu\text{s}$, retraso de pulsos en $1\mu\text{s}$ y detector de CO_2 en el interior de la celda. Además, la fuente láser opero con una mayor energía de bombeo a unos 30J y una energía de los pulsos láser en 160 mJ.

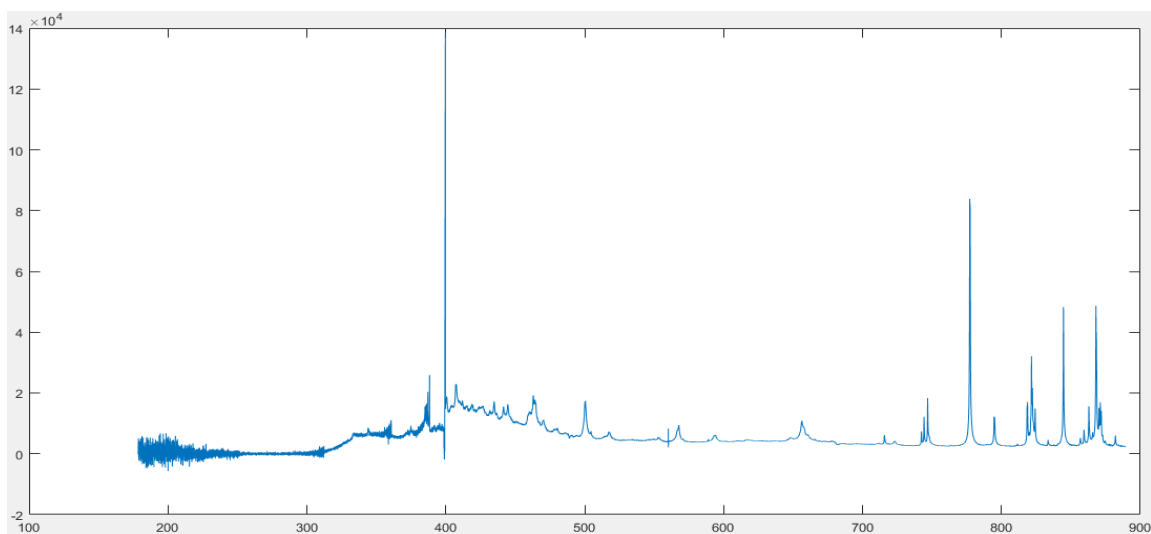


Figura 5.45. Espectros de emisión LIBS (doble pulso) sobre una muestra de aire, ráfaga 10 (punto10), con exceso de CO₂.

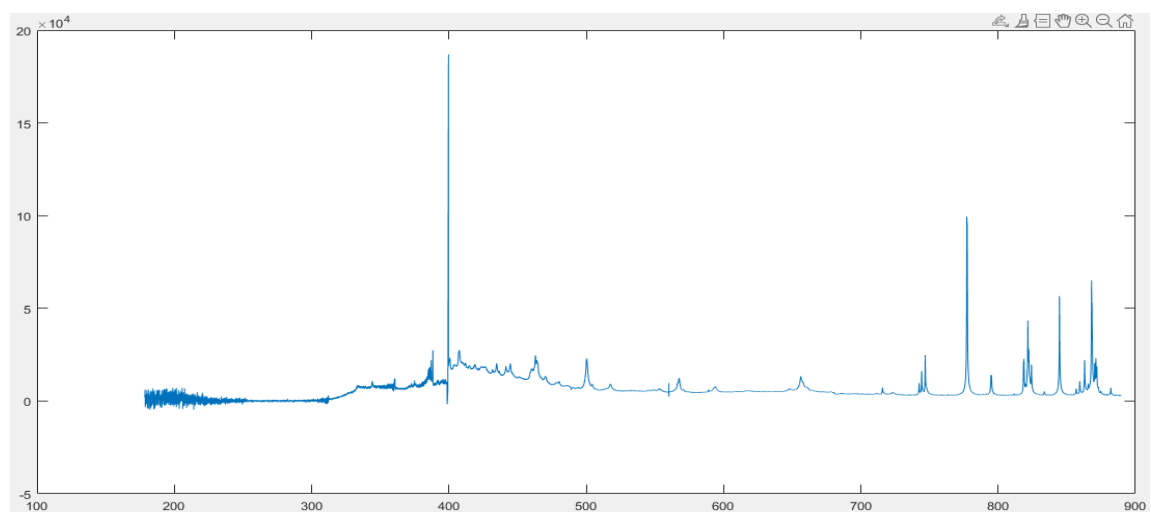


Figura 5.46. Espectros de emisión LIBS (doble pulso) sobre una muestra de aire, ráfaga 50 (punto50), con exceso de CO₂.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad (u.a) Ráfaga - 10	Intensidad (u.a) Ráfaga - 50
C - I	833.51	4578.6	5257.68
C - II	391.898	9510.06	11264.6
O - I	777.17	83871.1	99429.3
O - I	844.652	48243.3	56583.7
N - I	868.052	48703	65049.3
N - I	821.627	32096.6	43373.8
N - I	746.879	18326.3	24840.8
CN	388.32	25873.5	27346.5
CN	386.17	16493.9	18328.7

Tabla 5.10: Especies atómicas de mayor intensidad encontradas en el aire con una alta concentración de CO₂ dentro de la celda, detectadas para las ráfagas 10 y 50 mediante láser de doble pulso.

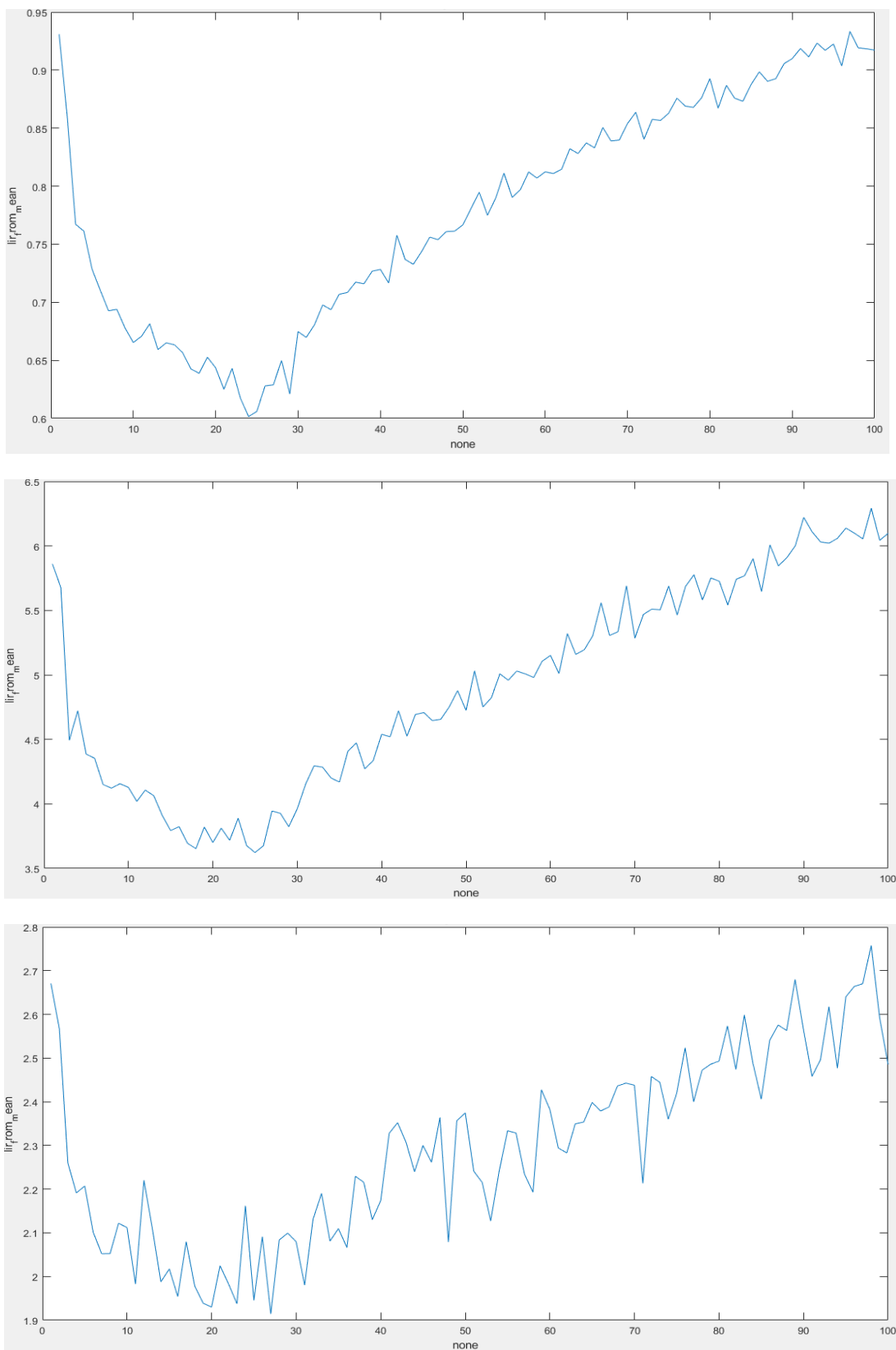


Figura 5.47. Cocientes de intensidades: (superior) Líneas de nitrógeno N-I centrado en 821.627 nm y oxígeno O-I centrado en 844.652 nm. (medio) Líneas de nitrógeno N-I centrado en 746.879 nm y carbono C-I centrado en 833.514 nm. (inferior) Líneas de nitrógeno N-I centrado en 746.879 nm y carbono C-II centrado en 391.898 nm. En todos los casos, bajo saturación de CO_2 en el aire dentro de la celda y evaluados en cada punto (100 ráfagas).

Caso 7: Tiempo entre los dos pulsos láser y tiempo de retraso constantes con disminución de dióxido de carbono.

En esta prueba, se efectuó de forma similar que el caso 5. Se dejó fluyendo CO_2 gaseoso durante un breve tiempo dentro de la celda hasta alcanzar un valor de 5700ppm, seguidamente se bloqueó el suministro de CO_2 , a partir de allí se efectuó las medidas. Debido a que la celda no es completamente hermética, la mezcla gaseosa y en concreto el CO_2 , se disipó por pequeños orificios de la propia celda. Con el fin de verificar algún cambio significativo en el decaimiento de la concentración atmosférica del CO_2 en el tiempo, se fijó un número de ráfagas de hasta 100 (equivalente a 100 puntos) de 15 disparos cada una, todas bajo las mismas condiciones. La fuente láser opero con una energía de bombeo a 30J y una energía de los pulsos láser en 160 mJ.

A) Parámetros de retraso láser -espectrómetro en $1\mu\text{s}$ y retraso de pulsos en $1\mu\text{s}$.

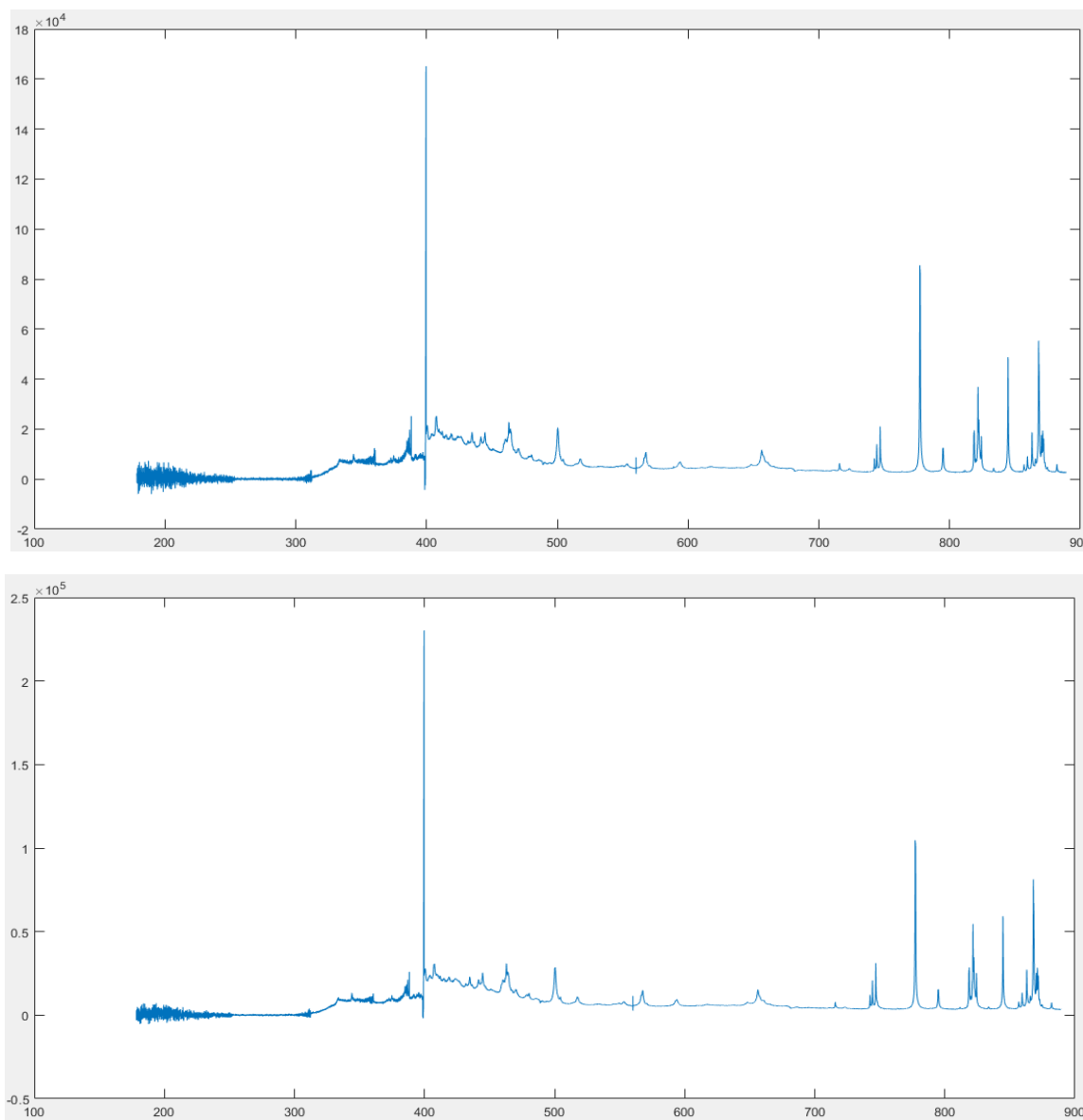


Figura 5.48. (superior) Espectros LIBS (doble pulso) sobre una muestra de aire, ráfaga 10 (punto 10). (inferior) Espectros LIBS en una muestra de aire, ráfaga 50 (punto 50). Ambos casos con reducción progresiva de CO_2 .

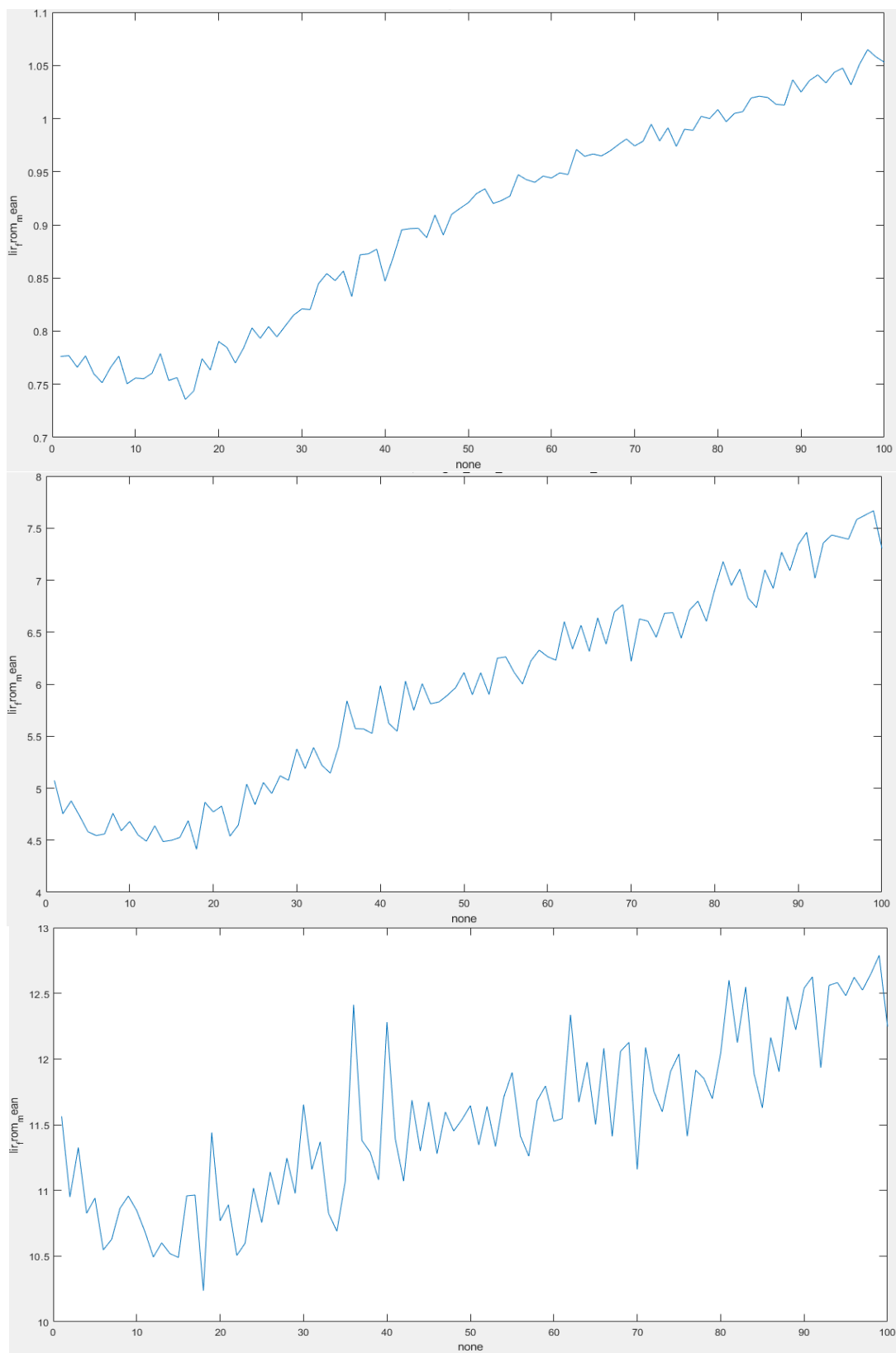


Figura 5.49. Cocientes de intensidades: (Superior) Líneas de nitrógeno N-I centrado en 821.627 nm y oxígeno O-I centrado en 844.652 nm. (Medio) Líneas de nitrógeno N-I centrado en 746.879 nm y carbono C-I centrado en 833.514 nm. (inferior) Líneas de oxígeno O-I centrado en 844.652 nm y carbono C-I centrado en 833.514 nm. En todos los casos, bajo reducción progresiva de CO_2 en el aire dentro de la celda y evaluados en cada punto (100 ráfagas).

<i>Elemento</i>	<i>Longitud de onda (nm)</i>	<i>Intensidad (u.a) Ráfaga - 10</i>	<i>Intensidad (u.a) Ráfaga - 50</i>
C-I	833.51	4497.26	5087.9
C-II	391.898	9683.69	12345.5
O-I	777.17	85487.8	104646
O-II	844.652	48782.2	59249.7
N-I	868.052	55308.9	81261.5
N-II	821.627	36872.2	54555.2
N-III	746.879	21047.7	31096.6
CN	388.32	25200	25841.6
CN	386.17	16372.9	18379.4

Tabla 5.11: Especies atómicas y molecular de mayor intensidad encontradas en la muestra de aire con una disminución en la concentración de CO₂, detectadas para las ráfagas 10 y 50 mediante láser de doble pulso.

B) Parámetros de retraso láser - espectrómetro en 5μs y retraso de pulsos en 1μs.

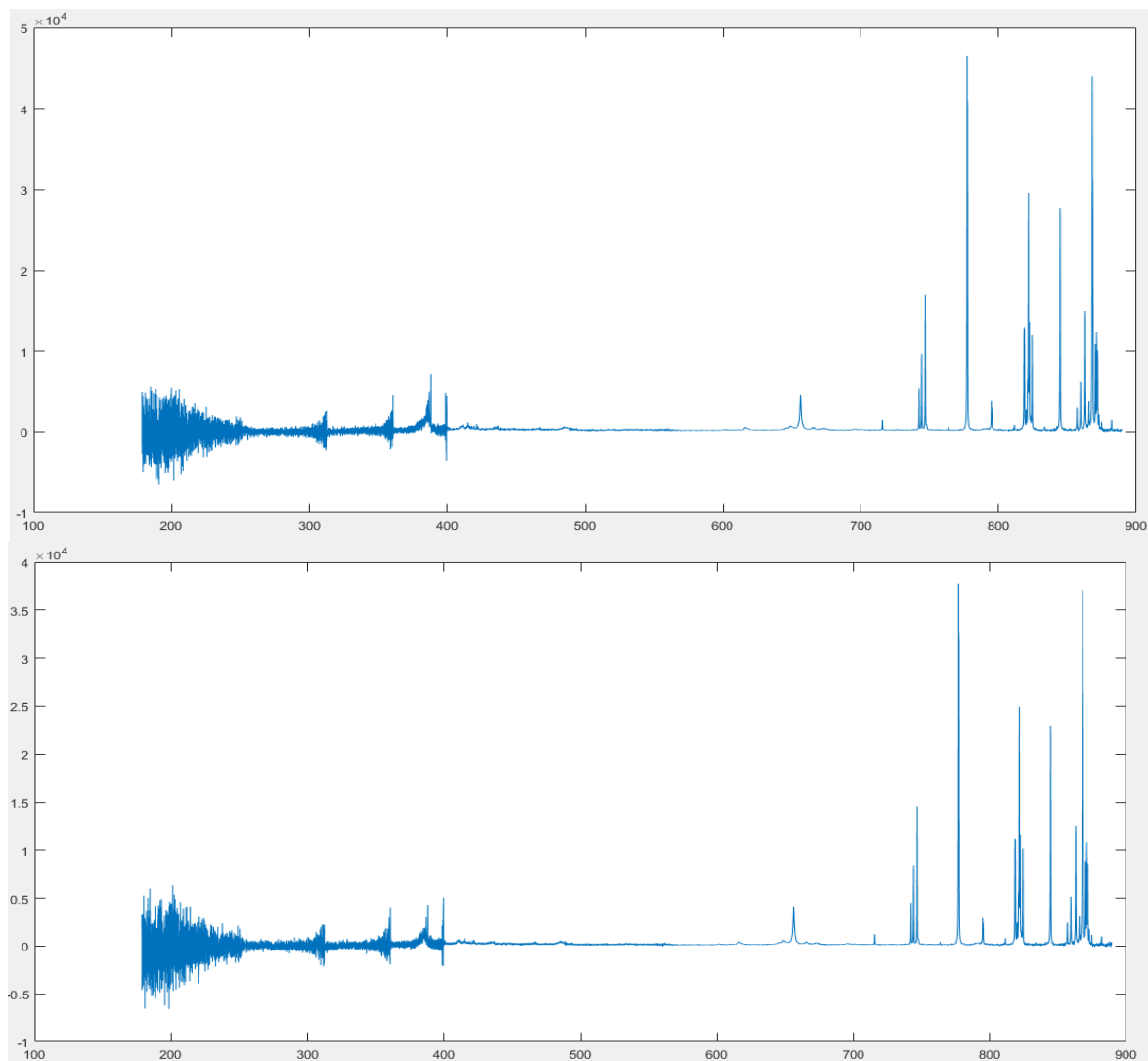


Figura 5.50. (Superior) Espectros LIBS (doble pulso) sobre una muestra de aire, ráfaga 10. (Inferior) Espectros LIBS en una muestra de aire, ráfaga 50. Ambos casos con reducción progresiva de CO₂.

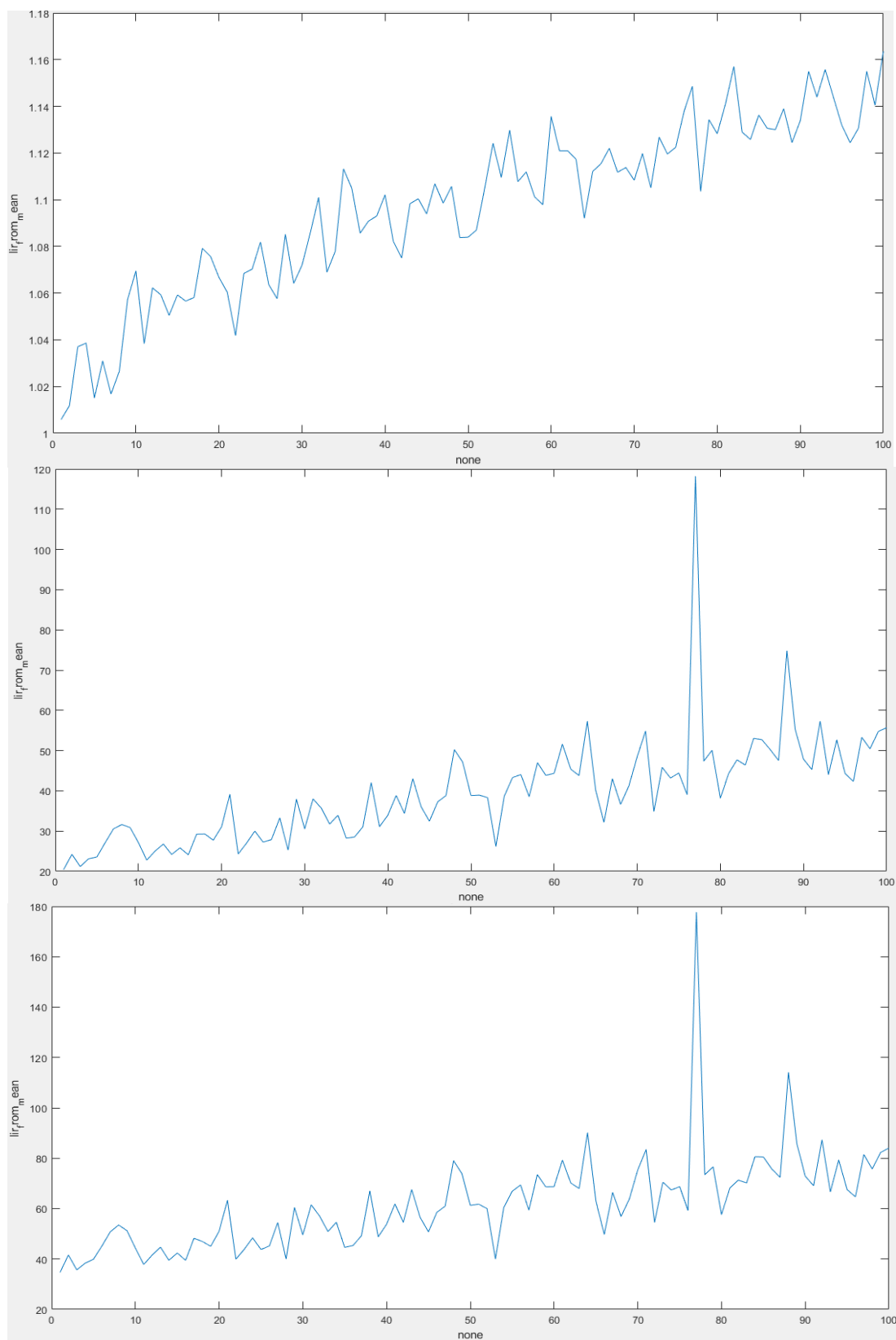


Figura 5.51. Cocientes de intensidades: (superior) Líneas de nitrógeno N-I centrado en 821.627 nm y oxígeno O-I centrado en 844.652 nm. (medio) Líneas de nitrógeno N-I centrado en 746.879 nm y carbono C-I centrado en 833.514 nm. (inferior) Líneas de oxígeno O-I centrado en 844.652 nm y carbono C-I centrado en 833.514 nm. En todos los casos, bajo reducción progresiva de CO₂ en el aire dentro de la celda y evaluados en cada punto (100 ráfagas).

Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad (u.a) Ráfaga - 10	Intensidad (u.a) Ráfaga - 50	Intensidad (u.a) Ráfaga - 100
C - I	833.51	624.123	375.1	256.86
O - I	777.17	46559.9	37795.9	36292.9
O - I	844.652	27666.1	22995.1	21587.3
N - I	868.052	43961.3	37123.5	36913.9
N - I	821.627	29588.5	24925.4	21587.3
N - I	746.879	16932.5	14564.9	14305.6
CN	388.32	7219.13	4313.96	1646.95
CN	386.17	2793.77	1916.47	1365.13

Tabla 5.12: Especies atómicas y molecular de mayor intensidad encontradas en el aire con una disminución progresiva en la concentración de CO₂ dentro de la celda, para las ráfagas 10, 50 y 100 por láser de doble pulso.

Discusión de resultados:

LÍNEAS ESPECTRALES EN AIRE USANDO LÁSER SIMPLE PULSO

A partir de los espectros LIBS obtenidos para el análisis de CO₂ en el aire bajo condiciones normales de temperatura y presión, se describe a continuación los resultados experimentales encontrados. En la figura 5.4, se observa los espectros promedio al mezclar los 10 diferentes tiempos de retraso o “puntos”, estos fueron promediados para la obtención de un único espectro. Esta figura sirve básicamente para identificar las principales líneas de emisión de las especies que contiene el aire empleando tiempos de retrasos entre 0ns hasta 5000ns, siendo observable un continuo de radiación, que es un componente típico de todos los espectros LIBS. Seguidamente en la figura 5.5, se presenta el espectro de emisión en función del tiempo de retardo entre la interacción láser y la detección, en este caso con retraso en 0ns (punto1) y corregido en irradiancia con la respuesta espectral del sistema. La región espectral desde 200nm a 400nm, exhibió mucho ruido, debido a que el sistema tiene poca sensibilidad, por lo que al corregirlo amplificaría el ruido. Se trabajó únicamente con dos diferentes tiempos de retrasos en 0ns y 1500ns para las especies atómicas más relevantes encontradas.

Las líneas de emisión de los principales elementos y sus correspondientes longitudes de onda presentes alrededor del plasma, fueron identificadas en base a las referencias de NIST. Se identificaron líneas atómicas de mayor intensidad relativa pertenecientes a los estados de elementos representativos tales como Hidrogeno alfa, hidrogeno beta, carbono tipo I y II, oxígeno tipo I y II, argón tipo I y el nitrógeno tipo I y II. El elemento que aportó mayor número de líneas fue el nitrógeno seguido del oxígeno con un número regular, aportaron un menor número de líneas el carbono y argón, aunque este último con mayor intensidad.

La existencia de líneas del hidrógeno evidencia la presencia de trazas de agua, las cuales provienen de transiciones electrónicas del átomo de hidrógeno que caen dentro del rango visible. La línea H- α en 656.28nm aparece con adecuada intensidad mientras que H- β en 486.1nm aparece con baja intensidad. En el caso del carbono neutro I, la única línea se identificó en torno a 833.5nm con muy poca intensidad, así también las otras líneas de carbono ionizado C-II presentaron bajas intensidades. En la línea C -II en torno a 391.87nm, se observó que, para tiempo de retaso mayores, por ejemplo, retrasos superiores a 3000ns no se evidencia la banda espectral, en esta situación al no tener suficiente intensidad el algoritmo lo descarta.

Asimismo, no se evidencia la presencia de líneas moleculares esperadas como la banda *Swan* de C_2 o banda de cianógeno CN. La Tabla 5.1 recoge los resultados de las intensidades y las longitudes de onda de las bandas obtenidas más relevantes. Entre ellas las líneas de O-I centradas en 777.17nm, 777.382nm, 844.652nm, 882.051nm y, las líneas N-I centradas en 868.052nm, 868.307 y 821.62nm. La relación de intensidades entre los tiempos de retrasos en 0ns y 1500ns también es puesta en la tabla A, en donde la proporción va desde los 1.7 a 2.2, es decir, la intensidad en retraso pequeños exhibe menor emisión a medida que aumenta el retraso del plasma perdiendo intensidad, pero reduce el ruido de fondo. En general, la intensidad en 0ns es aproximadamente el doble que la intensidad en 1500ns.

Por otro lado, aparecen señales de intensidad relevantes, las cuales no se puedan identificar con ninguno de los elementos atómicos de interés tal como el caso de la banda centrada en torno a los 517.41nm, la cual posiblemente pertenezca a una línea del Fe-I, según la base NIST. Mencionar que, las líneas atmosféricas no producen interferencias espectrales con las intensidades relativas de las líneas del resto de los componentes atmosféricos presentes en el aire.

Adicionalmente, en la especie N-I con tiempo de retraso 1500ns aparece una línea entorno a los 822.978nm. No obstante, esta misma línea no aparece en el tiempo de retraso 0ns. Así también, la línea de N-I en 868.137nm solo aparece en el retraso 1500ns, esto posiblemente porque, dicha línea espectral proviene de transiciones electrónicas entre niveles de energía muy inferiores, por lo que no se puede descartar la presencia del efecto de autoabsorción.

Es instructivo señalar que, la figura 5.4 así como las figuras 5.21, 5.28, 5.35 y 5.391 explicadas más adelante, únicamente están puestas con el objeto de mostrar la identificación de todas las especies atómicas presentes en el aire, tratándose exclusivamente de imágenes de referencia en el reconocimiento de las firmas espectrales de los diferentes elementos involucrados en una muestra de aire.

LÍNEAS ESPECTRALES EN AIRE USANDO LÁSER DE DOBLE PULSO

CASO 1: Tiempo entre pulso y pulso láser constante con tiempo de retraso variable

En la figura 5.21, se observa el espectro general con tiempos de retraso mezclados entre 0ns hasta los 5000ns usando una fuente bombeo láser de doble pulso. La tabla 5.2 recoge las intensidades de las especies atómicas más importantes en la composición atmosférica, mostrando valores de retraso en 0ns y 1500ns. Al efectuar una comparación con lo obtenido en la tabla 5.1 (pulso simple), se observó que las líneas de las especies atómicas son idénticas. No obstante, y en general los valores de intensidades son mayores al emplear el doble pulso. También, la relación de intensidades con retardos 0ns y 1500ns mostrados en la tabla 5.1 y tabla 5.2 son notablemente similares, esto puede ser usado como indicador que el plasma produce la emisión de las mismas especies atómicas e iónicas.

En cuanto a la tabla 5.3, esta recoge los valores de las líneas atómicas de O-I y N-I, las cuales exhiben mayores intensidades, específicamente líneas O-I centrada en 777.17nm y 777.382nm, así como N-I centrada en 868.052nm y 868.307nm. La proporción de intensidades para retrasos en 0ns y 3000ns oscila entre 3.5 y 4.6. Podemos inferir que, en el láser de doble pulso las intensidades con tiempo de retardo 0ns, es aproximadamente el cuádruple que el retardo 3000ns. Un aspecto característico de las mencionadas líneas, reside en que la formación de picos se encuentran muy cercanos (multipletes), esto se genere posiblemente por el ensanchamiento en las líneas de emisión producto de una mayor radiación incidente dentro de la interacción láser-plasma, dado que el primer pulso crea el plasma con lo cual la energía del segundo pulso separados 1 μ s es absorbida por el plasma inducido, logrando así el aumento del número de

colisiones entre las especies atómicas, iónicas y moleculares involucradas en el proceso, influyendo también en la intensidad del doble pulso en comparación del bombeo con pulso simple.

CASO 2: Tiempo entre pulso y pulso láser variable con tiempo de retraso constante

En todas las mediciones para esta prueba, el parámetro de retraso láser-espectrómetro se mantuvo a 1000ns y una energía de bombeo a 27J. En la figura 5.28, se observa el espectro general con tiempos de retraso entre los dos pulsos mezclados que van desde 500ns hasta los 5000ns. La tabla 5.4, exhibe valores de intensidades obtenidos para las líneas más destacables de una muestra de aire, en todos los casos la intensidad con retraso de pulsos a 500ns mostro ser mínimamente superior en comparación al retraso a 2000ns. La proporción de intensidades para estos tiempos solo produce una ligera reducción en la intensidad a medida que aumentamos dicho retraso, alcanzando apenas en promedio de 1.009, esto sugiere que, la variación de retraso entre pulsos en el orden de nanosegundos, no generan un cambio significativo de las intensidades espectrales. Aunque la especie de mayor presencia en la composición atmosférica es el nitrógeno, en esa prueba no aparece alguna nueva banda espectral del mismo. No obstante, el retraso entre pulsos láser favorece la presencia de carbono tal como indica la aparición de la línea C-II centrada en 480.26nm, esto si lo comparamos con la intensidad encontrada cuando al operar el láser bajo pulso simple. También se destaca la presencia de una banda perteneciente al O-II centrada en 409.66nm, así como una posible formación de nueva banda O-II en torno a los 441.5nm, las cuales no aparecen ni en pulso simple ni en pulso doble con retraso de 1 μ s. Este efecto posiblemente se debe a que el tiempo por pulsos láser en nanosegundos al cambia de valor hace que la interacción de la radiación incidente con el plasma provoque variaciones ligeras en la densidad electrónica del propio plasma inducido, en donde dicho proceso ocurriría en un tiempo del orden de la duración del pulso láser.

Por otro lado, al operar el láser con doble pulso en 30 J, las líneas de carbono y oxígeno indicadas en la tabla 5.5, ciertamente produce valores de intensidades relativamente mayores al compararlo con una energía de bombeo de 27 J, aunque la proporción de intensidades entre los tiempos de retrasos de pulsos láser en 500ns y 2000ns se mantuvo similares. Un aspecto diferenciador se aprecia en el aumento de picos mejores definidos, tal como sucede, por ejemplo, en las líneas espectrales encontradas desde 818nm a 824nm, así como en 870nm y 871nm todas pertenecientes al N-I. También, la aparición de nuevas líneas atómicas de nuestro interés se describe en la tabla 5.5. Otras líneas encontradas referente al oxígeno O-II están centradas en 371.27nm, 374.95nm, 436nm y 494nm y, líneas de nitrógeno N-I en torno a 451.09nm, N-II en 594.05nm y N-III en 485.88 nm. Por tanto, el incremento de pulso láser de 133mJ a 160mj condujo a la aparición de bandas espectrales vinculadas a la detección de CO₂.

Finalmente, la tabla 5.6 recoge resultados de las bandas espectrales con picos más fuertes provenientes del O-I y N-I. La proporción de intensidades bajo las mismas condiciones en el retraso de pulso láser alcanza un promedio 1.07, esto sugiere que no existiría un cambio significativo entre los retrasos a 500ns y 2000ns.

CASO 3: Tiempo entre los dos pulsos láser y tiempo de retraso constantes

Para esta prueba se irradió una muestra el aire dentro de una celda. En la figura 5.39, se observa el espectro general por las mezclas de 10 ráfagas (15 disparos láser por ráfaga) con parámetros analíticos de tiempo de retraso (láser-espectrómetro) en $1\mu\text{s}$ y, tiempo de retraso entre pulsos en $1\mu\text{s}$ con energía de los pulsos láser a 133mJ . La tabla 5.7, recoge valores de intensidades para las especies de mayor intensidad registrado para la primera ráfaga. Se observa que, las líneas espectrales fuertes corresponden al O-I en 777.17nm y 868.052nm . Al comparar con los resultados con las mismas líneas espectrales del caso 1 con tiempos de retrasos de pulsos y retrasos de lectura más cortos (nanosegundos), se infiere que, las intensidades relativas obtenidas cuando los parámetros están en orden de los nanosegundos son superiores a los del orden de los microsegundos. Sin embargo, las condiciones de los parámetros en esta prueba favorecen la detección del carbono, específicamente en la identificación de nuevas bandas de carbono tipo II, las cuales no se evidencian en los casos anteriormente descritos. Ese comportamiento puede manifestarse por el hecho de que, a medida va incrementando la duración entre pulsos y, de acuerdo con los mecanismos de ablación, el número de electrones extraídos de la muestra aumentaría. Por consiguiente, el número de colisiones entre especies atómicas se incrementa permitiendo que el plasma alcance un nivel de ionización más alto.

Asimismo, en la figura 5.40 se muestra el cociente de intensidades entre líneas espectrales de mayor intensidad correspondientes y en este orden, al nitrógeno N-I en 821.627nm y oxígeno O-I en 844.652nm , evaluado para 10 ráfagas (10 puntos) usadas en esa prueba. Se aprecia una distribución de puntos con regular dispersión, dicho cociente nos indica que la relación máxima entre las dos líneas espectrales fuertes se da al generar la ráfaga número 8, alcanzando una ratio de casi 1.3 y un mínimo en la ráfaga 2 con una ratio menor a 1.27. A pesar de que la diferencia entre el ratio mínimo y máximo no es significativamente elevada se puede verificar que, si aumentamos la cantidad de ráfagas la tendencia de la variación de la ratio integral es constante y de bajo crecimiento.

CASO 4: Tiempo entre los dos pulsos láser y tiempo de retraso constantes con incremento de nitrógeno.

De manera similar al caso 3, las mediciones en esta prueba se realizaron a 10 ráfagas (10 puntos), operando con energía de bombeo a 27J y, una energía de pulsos láser a 133mJ . Los parámetros quedaron igual con retraso de lectura en $1\mu\text{s}$ y retraso pulso en $1\mu\text{s}$. Antes y después de las mediciones, el detector registró una concentración de CO_2 en 410 ppm .

Los resultados en esta prueba al incrementar la concentración de nitrógeno en la muestra de aire en el interior de la celda, condujeron a la reducción de bandas atómicas principalmente del carbono, debido a que no se logró identificar picos espectrales de C-II centrados en 431.72nm y 436.82nm , los cuales si aparecen en un entorno de atmosfera normal; prueba de ello, la tabla 5.8 recoge los valores para la primera ráfaga del único pico de carbono identificable C-II en torno a los 391.898nm , mientras que, las demás especies atómicas solo representan especies de oxígeno y nitrógeno de mayores intensidades.

Otro efecto inesperado al aumentar la concentración de nitrógeno, está en que los valores de intensidad de N-I no aumentan considerablemente. No obstante, se observa un decaimiento de las líneas típicas de intensidades máximas de O-I en 777.382nm y 844.652nm mostradas en la tabla 5.8, las cuales fueron notablemente atenuadas, adquiriendo una intensidad mínima, siendo inclusive la línea de O-II en 409.663nm más fuerte que O-I en 777.17nm . Otra especie como línea H alfa también se ve desfavorable en intensidad. Por tanto, La saturación de nitrógeno atómico en el aire dentro de la celda solo ocasiona un ligero aumento de intensidad de los picos pertenecientes a esta especie atómica.

Además, la presencia de una banda centrada en 384,459nm, sugiere en principio que se trataría de una línea perteneciente al Ar-I según la base del NIST. No obstante, este pico manifiesta una característica peculiar debido a la forma de la banda espectral, la cual es relativamente ancha, esto podría dar lugar a que se trate de una banda cuya línea espectral molecular pertenece al cianógeno.

Por otro lado, en la figura 5.42 se muestra el cociente de intensidades entre las líneas espectrales de mayor intensidad. Primero, la variación de ratio entre nitrógeno N-I en 868.052nm y C-II en 391.898nm. La siguiente variación de ratio corresponde al N-I en 868.052nm y O-II en 409.663 nm, en ambos casos evaluados para 10 ráfagas. En la primera figura se aprecia una distribución de ratio simétrica con baja dispersión, la relación máxima entre las líneas involucradas se produce en la primera ráfaga, alcanzando valor de 9 y un mínimo en la ráfaga 8 con ratio de 8.1. Al aumentar la cantidad de ráfagas, la tendencia de la variación de la ratio integral presenta fluctuaciones mínimas.

En la segunda figura se aprecia una distribución de ratio con mayor dispersión, la relación máxima entre las líneas involucradas se produce en la ráfaga número 8 alcanzando un valor de 5.12. De acuerdo a lo visto en el *caso 3*, podemos decir que, este resultado sería un indicador de que la obtención de la ratio máxima al vincular el nitrógeno y oxígeno se encontraría en la ráfaga 8. Asimismo, la relación mínima está en 4.87 perteneciente a la ráfaga 7. Si aumentamos la cantidad de ráfagas, la tendencia de la variación de la ratio integral es relativamente constante manteniéndose posiblemente en el intervalo desde 4.85 a 5.15.

CASO 5: Tiempo entre los dos pulsos láser y tiempo de retraso constantes con disminución de nitrógeno.

Los resultados en esta prueba están basados en la disminución de la concentración de nitrógeno inicialmente sobresaturado en el aire del interior de la celda. Únicamente para esta prueba se observó que, el detector registro valores de concentración de CO₂ no razonables, manteniéndose alrededor de 4600ppm durante toda la medición. Este fallo en el registro de CO₂ posiblemente se dio porque el sensor que contiene el propio detector sea sensible a la alta saturación de gas nitrógeno. En esta nueva configuración se aumentó hasta 100 el número de ráfagas y se mantuvo los parámetros de tiempo de retraso en 1μs, retraso de pulsos en 1μs. La fuente láser opero a una energía de bombeo a 27J y una energía de los pulsos láser a 133mJ.

Considerando una atmosfera inicial de 100 % de nitrógeno, en esta prueba se apreció una disminución del nitrógeno alcanzando las condiciones normales atmosféricas antes de llegar a las 100 ráfagas, registrando el detector 410 ppm de CO₂. También, al introducir un mayor número de ráfagas, se descartó la ráfaga 1 (punto 1), debido a que, al principio el aire confinado se encuentra saturado de N₂ y, en esas condiciones no se lograría apreciar líneas fuertes de oxígeno tipo I, esto último basado en lo obtenido en el *caso 4*.

La tabla 5.9 muestra valores para diferentes ráfagas (puntos 10, 50 y 100) de las especies identificadas con mayor intensidad, en donde destacan elementos atómicos ionizados. Para las especies C-I y O-II conforme aumenta el número de ráfagas, se detecta un incremento de la intensidad. Por el contrario, el nitrógeno N-I y N-II no manifiestan el mismo perfil, si bien aparece un incremento entre la ráfaga 10 y 50, seguidamente ocurre un descenso ligero de intensidad visto en la ráfaga 100. Una explicación sobre el comportamiento de las intensidades en el nitrógeno, estaría relacionada con la difusión del gas dentro de la celda. A partir del punto 10, las intensidades son elevadas, a pesar que el gas se encuentre en expansión rápida dentro de la celda. Seguidamente para el punto 50, los valores de intensidades aumentan ligeramente, esto posiblemente porque el gas alcanza un estado de menor expansión, haciendo que la zona de ablación y formación del plasma aparezca un incremento de la concentración de nitrógeno.

Finalmente, en el punto 100 las intensidades se reducen en todas líneas espectrales porque a medida que pasa el tiempo el N_2 escapa de la celda por los pequeños orificios existentes de la celda, perdiendo así concentración de nitrógeno. Además, las bandas del O-I centrada en 777.17 nm y 777.382 nm pertenecientes a estados multipletes se traslapan para el punto 50 y punto 100.

En la figura 5.44, se muestra el cociente de intensidades entre líneas espectrales de N-I en 868.052 nm y O-I en 777.17 nm. El otro cociente corresponde al N-I en 821.627 nm y O-I en 844.652 nm, evaluados para 100 ráfagas (100 puntos). Ambas figuras describen una ratio entre las líneas espectrales y cómo evoluciona temporalmente, mostrando una distribución continua con un perfil de decaimiento con tendencia exponencial. La ratio entre N-I 868.052 nm y O-I en 777.17 nm, produce en general un decaimiento más homogéneo con una ratio máxima de aproximadamente 27 ubicada dentro del intervalo de las 5 primeras ráfagas generadas. Mientras que, la ratio entre N-I en 821.627 nm y O-I en 844.652 nm, el decaimiento exhibe ligeras fluctuaciones en cada punto con una ratio máxima de aproximadamente 19.

Estos resultados describen que, a medida que transcurre el tiempo las intensidades de las líneas del oxígeno se equiparan con las intensidades las líneas del nitrógeno, alcanzando las condiciones de concentraciones normales atmosféricas.

CASO 6: Tiempo entre los dos pulsos láser y tiempo de retraso constantes con incremento de dióxido de carbono.

Para esta configuración también se empleó 100 ráfagas. Se mantuvo los parámetros de tiempo de retraso en 1 μ s, retraso de pulsos en 1 μ s. En este caso, la fuente láser opero a una energía de bombeo a 30J y una energía de los pulsos láser a 160mJ.

Los resultados de esta prueba al incrementar la concentración de CO_2 entorno a los 6000 ppm, en principio condujeron a que la muestra de aire confinado dentro de la celda se encuentre saturada del gas mencionado. Al finalizar la prueba, el detector registro valores de CO_2 alrededor de los 1470 ppm. En la tabla 5.10 se observa, las principales líneas de mayor intensidad obtenidas destacando la identificación de carbono neutro C-I en torno a los 833.51 nm, la presencia de líneas de oxígeno y nitrógeno neutro, así como la presencia de una banda espectral molecular perteneciente al cianógeno con moderada intensidad. Además, el número de ráfagas es determinante en el comportamiento del plasma, por ello bajo una observación preliminar y siguiendo lo descrito en la tabla 5.10, la intensidad al generar la ráfaga 50 se muestra superior a la ráfaga 10.

No obstante, la variación del cociente de intensidades al introducir un mayor número de ráfagas, se expresa mediante la competencia entre líneas espectrales fuertes tal como se aprecia en la figura 5.47, donde la variación de la ratio entre N-I en 821.627 nm y O-I en 844.652 nm en el tiempo, exhibe una curva en decaimiento con tendencia exponencial desde el punto 1 hasta aproximadamente el punto 24. Esto indica como la brecha de ratio N/O disminuye abruptamente debido al aumento en la concentración de oxígeno alcanzando un valor de una ratio mínima 0.6. Para los siguientes puntos hasta llegar el punto 100, la tendencia de la variación de la ratio integral exhibe un aumento progresivo dada por la curva descrita, esto sugiere que a partir de la ráfaga 25, la línea O-I en 844.652 nm pierde intensidad debido a la caída en la concentración de oxígeno.

En cuanto a la variación de la ratio N-I en 746.879 nm y C-I en 833.514 nm, adquiere similar perfil y tendencia, aunque presentó mayores fluctuaciones en el tiempo, alcanzando un valor de una ratio mínima 3.6 cercano al punto 25 y, una ratio máxima 6.3 cercano al punto 98. En consecuencia, aquí se manifiesta una mayor brecha ratio en comparación con variación de la ratio anteriormente vista.

Adicionalmente, se identificó la formación de diferentes bandas espectrales en torno a 388.32nm, 387.12nm, 386.17nm, 385.46nm y 386.02nm con intensidades pequeñas, las cuales pertenecen a una banda espectral ancha correspondiente a la línea molecular del CN. De todas las bandas encontradas, la línea centrada en 388.32nm en comparación con las demás exhibió una mayor intensidad, esto ocurre porque se estaría traslapando con una banda espectral del oxígeno, específicamente O-II centrada en 388.219nm.

Caso 7: Tiempo entre los dos pulsos láser y tiempo de retraso constantes con disminución de dióxido de carbono.

A) Parámetros de retraso láser - espectrómetro en 1μs y retraso de pulsos en 1μs.

Los resultados de esta prueba están basados en la disminución de concentración de CO₂ inicialmente saturado a 5700 ppm mezclado con el aire dentro de la celda. Se programó también la generación de hasta 100 ráfagas y se mantuvo los parámetros de tiempo retraso en 1μs, retraso de pulsos en 1μs. La fuente láser opero a una energía de bombeo a 30J y una energía de los pulsos láser a 160mJ.

Teniendo en cuenta las condiciones iniciales, y después de un determinado tiempo, se apreció una disminución de CO₂. El detector de aire registro un valor que alcanzó aproximadamente los 1050 ppm de CO₂ al término de las mediciones efectuadas.

La tabla 5.11 recoge las líneas espectrales de mayor intensidad destacando la presencia de carbono I y II, oxígeno y nitrógeno neutro, así como la presencia de la banda molecular de cianógeno. En principio, se aprecia un incremento de la intensidad conforme aumenta el número de ráfagas, esto basado en la comparativa de las intensidades entre la ráfaga 50 con la ráfaga 10, la cual se visualiza en la tabla mencionada. Además de las líneas descritas, se identificó una nueva línea espectral, específicamente la presencia de una banda perteneciente a O-I centrada en 723.314nm e intensidad moderada. Dicha banda no fue reportada en ninguno de los casos analizados anteriormente.

La figura 5.49, muestra el cociente de intensidades entre las líneas N-I en 821.627nm y O-I en 844.652 nm en el tiempo, donde la distribución de la variación de la ratio se mantiene fluctuante entre 0.74 a 0.78 dentro del intervalo correspondiente al punto 1 y punto 25. Esto indica que se mantuvo casi constante la concentración de oxígeno en dicho intervalo. Desde el punto 26 a punto 100, la relación N/O varió con un perfil lineal y fluctuante, esto se interpreta en reducción de la concentración de oxígeno. Las otras líneas N-I en 746.879 nm y carbono C-I en 833.514 nm, así como O-I en 844.652 nm y C-I en 833.514nm manifestaron comportamientos similares, aunque con una brecha de ratio integral más elevada y con mayor fluctuación.

B) Parámetros de retraso láser - espectrómetro en 5 μ s y retraso de pulsos en 1 μ s.

Para esta prueba inicialmente, se registró concentración de CO₂ saturado a 4900ppm en el aire dentro de la celda. Se programó la generación de hasta 100 ráfagas y se mantuvo el parámetro de retraso de pulsos en 1 μ s, efectuando una modificación en el tiempo de retraso a 5 μ s. La fuente láser se sintonizó a 1064 nm y operó a una energía de bombeo de 30J con energía de los pulsos láser de 160mJ. El valor de concentración de CO₂ registrado por el detector al término de las mediciones fue de 410 ppm, alcanzando así las condiciones atmosféricas normales.

Las principales líneas de mayor intensidad dada por la tabla 5.12 recoge especies del carbono oxígeno y nitrógeno neutro y especie molecular de cianógeno.

Al comparar las distintas intensidades generadas por la ráfaga 10, ráfaga 50 y ráfaga 100, se evidenció un ligero descenso conforme aumenta la cantidad de ráfagas. Las intensidades correspondientes a la línea espectral C-II centrada en 391.898nm que se observó en las mediciones de la *parte A* no consiguió identificarse en esta prueba, esto posiblemente porque la concentración de CO₂ no fue suficiente para la formación de la banda espectral.

Otro efecto que se produce al incrementar el tiempo de retraso es la aparición de nuevas bandas espectrales, por ejemplo, líneas de oxígeno O-I en 715.78nm, líneas del Argón Ar-I en 811.658nm y en 763.57nm según la base del NIST entre otras, así como la extinción de la banda O-I centrada en 723.3nm encontrada en la *parte A*.

Finalmente, en la figura 5.51, se muestra el cociente de intensidades entre las líneas N-I en 821.627 nm y O-I en 844.652 nm. La distribución de la variación de la ratio se mantuvo fuertemente fluctuante con un perfil lineal en el intervalo de 1.01 a 1.18. Esto nos indicaría que, existe pérdida de la concentración de oxígeno a un ritmo casi lineal y una pérdida de nitrógeno a menor ritmo. Los otros cocientes de intensidades entre las líneas N-I en 746.879 nm y carbono C-I en 833.514 nm, así como O-I en 844.652 nm y C-I en 833.514nm, también evidencian un comportamiento en el tiempo similar, aunque con una brecha de ratio integral más elevada y con mayores fluctuaciones.

Conclusiones y líneas futuras

En este trabajo de investigación se obtuvieron los espectros de emisión LIBS en una muestra de aire a temperatura ambiente bajo diferentes condiciones de parámetros láser con régimen pulsado simple-doble. La investigación demuestra la viabilidad de la técnica LIBS para la detección y estimación de CO_2 en el aire, tanto en condiciones atmosféricas normales como en entornos con concentraciones alteradas de gases. Se confirma que el análisis principalmente de las líneas de emisión atómicas del carbono, oxígeno y nitrógeno es un método efectivo para inferir la concentración de CO_2 . Los resultados subrayan la importancia de optimizar los parámetros del sistema LIBS para obtener mediciones precisas y reproducibles.

CONCLUSIONES

- El uso de LIBS ha demostrado ser una técnica eficaz para la identificación de las líneas atómicas relevantes de C-I, C-II, O-I y O-II, lo que permite inferir indirectamente la presencia de CO_2 en el aire. La influencia de los tiempos de retardo afecta significativamente la intensidad de las líneas atómicas. Los espectros obtenidos con retardo de 0 ns presentan intensidades más altas, pero con mayor ruido de fondo, mientras que con retrasos entre 1000 ns y 1500 ns se consigue una mejor relación señal/ruido, favoreciendo la identificación de especies específicas.
- El efecto del doble pulso láser incrementa notablemente la intensidad de las líneas espectrales N-I y O-I, esto se atribuye al aumento de la densidad electrónica del plasma generado y a la mayor eficiencia de absorción del segundo pulso, lo cual resulta favorable para mejorar la sensibilidad de la detección en el sistema LIBS. Las configuraciones con doble pulso, tiempos de retardo en la escala de microsegundos y aumento de la energía de bombeo, favorecieron la aparición de líneas de C-II, así como evidenciar líneas de carbono neutro C-I a 833.5 nm. Aunque no se identificaron bandas moleculares típicas de CO_2 como las bandas Swan C_2 , si se logró detectar bandas moleculares de CN en forma predominante, especialmente en condiciones de alta concentración de CO_2 , lo cual podría ser un factor clave como indicador dentro de las aplicaciones medioambientales. Asimismo, el incremento de la energía de bombeo láser de 27 J a 30 J, produce picos espectrales más definidos y la aparición de nuevas líneas de interés para la detección de CO_2 , como el C-II y O-II.
- Se comprobó que la saturación en la concentración de nitrógeno puede atenuar las líneas fuertes del oxígeno y dificultar la detección del carbono, esto sugiere que un exceso de N_2 interfiere con los procesos de excitación de otras especies atómicas y moleculares. Por otro lado, el aumento de dióxido de carbono favorece la aparición de líneas espectrales del CN y líneas del C-II, lo que puede ser utilizado como indicador de la concentración de CO_2 en el ambiente. Las relaciones de intensidad entre líneas espectrales de N-I, O-I y C-I, C-II mostraron ser útiles en la evaluación de cambios en la composición del aire a lo largo del tiempo (número de ráfagas), al permitir trazar perfiles de decaimiento o crecimiento que reflejan procesos de difusión y recombinación en el plasma y la evolución de la composición gaseosa dentro de la celda. Además, en condiciones normales, N/O se mantiene relativamente constante. Sin embargo, al saturar la celda con CO_2 , la ratio disminuye abruptamente, similarmente, al reducir la concentración de CO_2 , N/O se estabiliza gradualmente, volviendo a los valores de composición atmósfera normal. Estos hallazgos sugieren que la relación de intensidad entre las líneas de nitrógeno y oxígeno demuestran ser un indicador confiable y una herramienta prometedora para la calibración de la concentración de CO_2 .

Por tanto, la variación parcialmente controlada en las concentraciones de nitrógeno y dióxido de carbono en el interior de la celda experimental, permitió de forma indirecta analizar la formación y evolución del plasma.

- La saturación de CO₂ en el aire confinado en la celda y la combinación de un doble pulso láser con separación de 1 μ s, a tiempo de retardo de 1 μ s, con energía de bombeo a 30J junto con el comportamiento predecible de las ratios de intensidad entre el N/O y N/C resultó ser la configuración más adecuada para obtener señales espectrales de carbono y oxígeno confiables, permitiendo inferir la presencia y dinámica del CO₂. En definitiva, los resultados obtenidos establecen una base sólida para el desarrollo de sistemas LIBS portátiles y de alta precisión para la detección y monitoreo ambiental.

RECOMENDACIONES Y LINEAS FUTURAS

Una vez expuestas las conclusiones del trabajo realizado, se proponen las siguientes líneas futuras y mejoras al estudio realizado.

- Profundizar en la detección de especies moleculares asociadas al CO₂ dado que no se detectaron con claridad bandas moleculares del cianógeno CN o bandas características como las *Swan* C₂. Es recomendable efectuar pruebas experimentales que optimicen la formación de estas bandas moleculares, mediante un análisis espectral detallado para recomponer estas bandas, así como mantener un entorno de atmósferas controladas introduciendo un mayor contenido de CO₂, esto último apoyada por efectuar modificaciones en el diseño de la celda.
- Efectuar un análisis más profundo sobre la dinámica del plasma en diferentes condiciones tal como la duración del pulso, el efecto de la longitud de onda láser y retardo, incluyendo la medición de la temperatura y la densidad electrónica del plasma, lo cual proporcionaría una comprensión más completa de los mecanismos de excitación y emisión, ayudando a optimizar aún más los parámetros de medición con el fin de evaluar los efectos de la calidad de plasma generado y la sensibilidad de detección. Además, operar el sistema con la energía de bombeo superior a 30 J podrían favorecer la aparición de nuevas bandas espectrales de carbono y oxígeno que son cruciales para la detección de CO₂ o mejorar la calidad de los espectros LIBS.
- La combinación de LIBS con técnicas espectroscópicas complementarias como espectroscopia *Raman*, Fluorescencia Inducida por Láser (LIF) o espectrometría de masas con ablación láser (LA-MS), daría lugar a la creación de técnicas híbridas, los cuales podría validar los resultados obtenidos por LIBS, especialmente en la detección e identificación de especies moleculares o en ambientes con interferencias espectrales complejas.
- Establecer las relaciones de intensidad (principalmente ratios nitrógeno-oxígeno y nitrógeno-carbono), como parámetros de calibración que permitan correlacionarse con concentraciones específicas de CO₂ a través de la construcción de curvas de calibración experimental; inclusive ampliando la investigación para la detección de otros gases de efecto invernadero como es el caso del metano (CH₄) al introducir concentraciones conocidas de este gas. Esto permitiría pasar de la detección cualitativa a una cuantificación precisa generando una plataforma de detección multifuncional para el monitoreo ambiental.
- Finalmente, se apunta al desarrollo de un prototipo de sensor LIBS portátil o remoto para el monitoreo de CO₂ en tiempo real, esto implica el diseño de sistemas LIBS más compactos al miniaturizar el sistema óptico y el espectrómetro, optimizando el software para un procesamiento de datos rápido y autónomo, energéticamente eficientes y robustos. Esto para su aplicación *in situ* en la monitorización ambiental de CO₂, por ejemplo, en zonas urbanas, procesos industriales o estudios de cambio climático, de manera que ampliaría notablemente las aplicaciones prácticas de esta prometedora tecnología.

Bibliografía

- [1] Andrzej Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy-Fundamentals and applications*. Cambridge University Press. 2006.
- [2] Spectroscopy Online. *LIBS: Fundamentals, Benefits, and Advice to New Users*. Spectroscopy, 33(6). 2018.
- [3] Yueh FY, Singh JP, Zhang. *Laser Induced Breakdown spectroscopy – Elemental Analysis*. R.A Meyers: Chichester. 2000.
- [4] M. Litvak, D. Edwards. *Spectroscopic studies of laser-produced hydrogen plasma*. IEEE J. Quantum Electron. 1966.
- [5] V.Palleschi, et al.,. *CF-LIPS: A new approach to LIPS spectra analysis*. Laser Part. Beams 17. 1999.
- [6] X. Zeng, L. Mao, R. Greif, E. Russo. *Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon*. Applied Physics. A(80). 2005.
- [7] M. Tran, et al.,. *Laser-induced breakdown spectroscopy of gas mixtures*. Applied Optics. 42(30). 2003.
- [8] Z. Wang, et al.,. *Efficient numerical solver for Abel integral equation in laser-induced plasma spectroscopy*. AIAA Journal. 2024.
- [9] David A. Cremers, Leon J. Radziemski. *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy*. Jhon Willey & Sons ,Ltd. 2006.
- [10] Syed K. Hussain et al.,. *Laser induced breakdown spectroscopy methods and applications: A comprehensive review*. Radiation Physics and Chemistry. El sevier, 170. 2020
- [11] S. Harmon, E.Russo, R.Hark. *Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Geochemical and Environmental Analysis: A Comprehensive Review*. Atomic Spectroscopy, 87. 2013.
- [12] Lesther M. Moreira, L. Ponce, E. Posada. *Descubriendo la materia mediante luz láser: LIBS como método para determinar la composición elemental de la materia*. Editorial academia española. 2012.
- [13] C. Phipps, B. Luk i anchuk, *Laser ablation and its applications*. Ed. Springer, N.Y.2007.
- [14] Russo, X. Mao, C. Liu, J. Gonzalez. *Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry , 19. 2004.
- [15] B. Ageev,Y. Ponomarev, V. Sapozhnikova. *Laser Photoacoustic Detection of CO₂ in Old Disc Tree-Rings*. Sensors,10. 2010.

- [16] A. Cremers, L. Radziemski. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Jhon Wiley and sons, Chichester. 2013.
- [17] R. Russo et al.,. *Laser assisted plasma spectrochemistry: Laser ablation*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1084. 2004.
- [18] S. Mao et al.,. *Dynamics of Femtosecond Laser Interactions with Dielectrics*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1695. 2004.
- [19] B. N. Chichkov et al.,. *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*. Applied Physics, 109. 1996.
- [20] F. Alvira, D. Orzi, G. Bilmes. *Surface Treatment Analyses of Car Bearings by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 192. 2009.
- [21] E. Yablonovitch. *Similarity principles for laser- induced breakdown in gases*. Applied Physics Letters, 121. 1973.
- [22] N. Bulgakova et al.,. *General continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion*. Applied Physics. A (81). 2005.
- [23] L. Zhigilei, Z. Lin, D. Ivanov. *Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting Spallation and Phase Explosion*. Journal of Physical Chemistry. C (113). 2009.
- [24] J. Aguilera, C. Aragón, F. Peñalba. *Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis*. Applied surface science. 1998.
- [25] D. Hahn, N. Omenetto. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions, Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community*. Applied Spectroscopy, 64. 2010.
- [26] M. Ferus, et al.,. *Recent trends in applying Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for space research*. Trends in Analytical Chemistry, 181, 2024.
- [27] H. Telle, A. Ureña, R. Donovan. *Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications*. Wiley & Sons, Chichester. 2007.
- [28] S. Groh, et al.,. *Signal enhancement in femtosecond double pulse LIBS - Influence of ablation and plasma parameters*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 146. 2018.
- [29] D. Strickland, G. Mourou. *Compression of amplified chirped optical pulsed*. Optics Communications, 55. 1985.
- [30] G. Galbács, V. Budavári, Z. Geretovszky. *Multi-pulse laser-induced plasma spectroscopy using a single laser source and a compact spectrometer*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20. 2005.
- [31] Lumtek LIBS analyzer-Real-time method for elementary analysis elements, <https://lumtek.com/en/libs-technology/>. Última visita 13/06/2025.

- [32] J. Anzano et al., *Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)*. Polymer Testing, 25.2006.
- [33] G. Mourou. *The ultrahigh-peak-power laser: present and future*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 65.1997.
- [34] R. Tull, et al., *The high-resolution cross-dispersed echelle white-pupil spectrometer of the McDonald Observatory 2.7-m telescope*. Astronomical Society of the Pacific, 107(709).1995.
- [35] F. Fortes, J. Laserna. *The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 65. 2010.
- [36] R. Multari, D. Cremers, M. Bostian. *Use of laser-induced breakdown spectroscopy for the differentiation of pathogens and viruses on substrates*. Applied Optics, 51.2012.
- [37] A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science - applications and prospects*. Anal. Bioanal. Chemistry, 387.2007.
- [38] R. Barragán. *Aplicaciones en Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) para Análisis No Destructivo-Forense, Arqueológico y de Superficie*. PUCE. 2016.
- [39] E. Gudimenko, V. Milosavljević, S. Daniels. *Influence of self-absorption on plasma diagnostics by emission spectral lines*. Optics Express, 12. 2012.
- [40] NIST - Atomic data base. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [41] J. Anzano, R. Lasheras. *Strategies for the identification of urinary calculus by laser induced breakdown spectroscopy*. Talanta ,79. 2009.
- [42] J. Simeonsson, A. Miziolek. *Time-resolved emission studies of ArF-laser-produced microplasmas*. Applied Optics, 32. 1993.
- [43] S. Manzoor et al., *Rapid identification and discrimination of bacterial strains by laser induced breakdown spectroscopy and neural networks*. Talanta, 121. 2014.
- [44] F. Colao et al., *LIBS used as a diagnostic tool during the laser cleaning of ancient marble from Mediterranean areas*. Applied Physics: Materials Science and Processing, 79. 2004.
- [45] G. Cristoforetti et al., *Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion*. Spectrochim Acta , Atom Spectroscopy, 65.2010.
- [46] W. Pearman, J. Scaffidi, S. Angel. *Dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solutions with an orthogonal beam geometry*. Applied Optics, 42.2003.
- [47] J. Koch et al., *Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses*. Journal of Analytical Atom. Spectrom., 20.2005.
- [48] K. Grant, G. Paul. *Electron Temperature and Density Profiles of Excimer Laser-Induced Plasmas*. Applied Spectroscopy, 44. 1990.

- [49] V. Singh et al.,. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Pharmaceutical Drugs*. Photonics, 71.2018.
- [50] N. Idris et al.,. *Enhancement of carbon detection sensitivity in laser induced breakdown spectroscopy with low pressure ambient helium gas*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,159. 2019.
- [51] Seyyed Ali Davari et al.,. *Detection of interstitial oxygen contents in Czochralski grown silicon crystals using internal calibration in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*. Talanta, 193. 2019.
- [52] Xinyan Yang et al.,. *Detection of nitrogen in water by plasma amplification LIBS assisted with spatially resolved spectroscopy*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,40. 2025
- [53] S. Brown. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons. 2006.
- [54] C. Parigger et al.,. *Analysis of Diatomic Molecular Spectra from Laser-Induced Optical Breakdown in Air*. International Review of Atomic and Molecular Physics. 2(1). 2004.
- [55] V. Singh et al.,. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a novel technology for identifying microbes causing infectious diseases*. Applied Microbiology and Biotechnology. 102 (22).2018.
- [56] Q. Wang et al.,. *Review on Molecular Emission by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Frontiers in Physics. 10. 2022.
- [57] J. Singh, S. Thakur. *Physics and dynamics of plasma in laser-induced breakdown spectroscopy*. Research Gate Publication 341947248. 2020.
- [58] K. Bradley et al.,. *Comparison of laser ablation-optical emission spectroscopy and laser ablation-laser absorption spectroscopy for isotopic analysis of uranium in ambient air and nitrogen*. OSTI Report LA-UR-18-22481.2018.
- [59] R. Harmon, R. Hark, J. McNeil. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Comprehensive Review*. Applied Spectroscopy Reviews, 49(5).2014.
- [60] C. Goueguel et al.,. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) of a High-Pressure CO₂-Water Mixture: Application to Carbon Sequestration*. Environmental Science & Technology, 48(19).2014.
- [61] C. Vadla, M. Mehlmann,L. Windholz. *LIBS for elemental analysis of atmospheric aerosols and gases*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 64(12).2009.
- [62] S. Singh, A. Rai, J. Singh. *Laser-induced breakdown spectroscopy of carbon dioxide gas*. Applied Physics B, 84. 2006.
- [63] H. P. Liu et al.,. *Quantitative analysis of CO₂ in air using laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 68. 2012.