



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS

**“LIBS en líquidos acústicamente levitados:
Optimización de parámetros experimentales”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

JAIRO CHRISTOPHER PERALTA AYALA

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Víctor Ulises Lev Contreras Loera

CUERNAVACA, MORELOS

MAYO, 2021

COMITÉ DE SEGUIMIENTO:

Dr. Alejandro Ramirez Solis,
Dr. Rodrigo Morales Cueto,
Dr. Horacio Martinez Valencia.

Agradecimientos

A la Dra. Edna Vázquez, por su tiempo y ayuda con la preparación de las muestras utilizadas en este trabajo.

Al técnico académico H. Hugo Hinojosa Galván por su incansable ayuda en la maquinación, manufactura de piezas y ajustes desde el taller mecánico del ICF, UNAM.

Al Arq. Iván Rivera por su apoyo en el diseño del diagrama del montaje experimental.

A mis compañeros de Laboratorio de Óptica Aplicada, por crear un ambiente ameno y agradable durante mi estancia.

Al comité de seguimiento de este trabajo de tesis, por sus comentarios, correcciones y apoyo.

Se agradece al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (proyecto PAPIIT IA101319) de la UNAM, por el financiamiento para la adquisición de equipo, materiales y consumibles de los experimentos realizados en esta tesis.

Resumen

Los análisis cuantitativos de la composición química del agua son fundamentales para su uso correcto, tratamiento o purificación de ésta. La Espectroscopia de Ruptura Inducida por Láser asistida por la Levitación acústica (LIBS-Lev) tiene ventajas prácticas sobre otras técnicas convencionales de análisis de composición química; y ha demostrado ser una herramienta útil en la detección de metales pesados en agua, en el orden de 1 ppm. Sin embargo, la mayoría de las potenciales aplicaciones de esta metodología requieren límites de detección del orden de 0.1 ppm o 0.1 mg/L. En este trabajo de tesis se describen diversas implementaciones a la metodología LIBS-Lev, que permitieron obtener un límite de detección para Pb en el orden de 10 ppb.

Lista de Abreviaturas/Símbolos

| | |
|----------|--|
| Ar | Argón |
| As | Arsénico |
| Ba | Bario |
| BS | <i>Bremsstrahlung</i> - Radiación de frenado |
| Cd | Cadmio |
| Cr | Cromo |
| Cu | Cobre |
| EAAS | <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i> - Espectrometría de absorción atómica electrotérmica |
| EDB | <i>Electrodynamic Balance</i> - Balance electrodinámico |
| FAAS | <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| FP | Factor de preconcentración - Espectrometría de Absorción Atómica con Flama |
| GFAAS | <i>Graphite Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| Hg | Mercurio |
| HPLC | <i>High Performance Liquid Chromatography</i> - Cromatografía líquida de alto rendimiento |
| IC | Cromatografía iónica |
| ICF-UNAM | Instituto de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Autónoma de México |
| ICP/AES | <i>Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy</i> - Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado |
| ICP/MS | <i>Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy</i> - Espectroscopia de masas con plasma inductivamente acoplado |
| Lev | Levitación acústica |
| LIBS | <i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i> - Espectroscopia de ruptura inducida por láser |
| LIBS-Lev | LIBS + Levitación acústica |
| LOA | Laboratorio de Óptica Aplicada (del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM) |
| LOD | <i>Limit of detection</i> - Límite de detección |
| MW-LIBS | <i>Microwave assisted LIBS</i> – LIBS asistida por radiación de microondas |
| Mn | Manganeso |
| Ni | Níquel |

| | |
|-----|---|
| Pb | Plomo |
| ppb | partes por billón (mil millones) |
| ppm | partes por millón |
| Sb | Antimonio |
| SNR | <i>Signal-to-Noise Ratio</i> - Cociente de señal a ruido |
| Sr | Estroncio |
| UV | Rango ultra-violeta del espectro electromagnético |
| Vis | Rango visible del espectro electromagnético |
| WHO | <i>World Health Organization</i> - Organización Mundial de la Salud |
| Zn | Zinc |

Lista de Tablas

Tabla 1. Clasificación de complejidad de métodos analíticos para químicos inorgánicos.

Tabla 2. Alcance analítico para productos químicos inorgánicos para los que se han establecido valores de referencia, por categoría de fuente.

Tabla 3. Valores característicos de diversas técnicas de análisis elemental en aspectos importantes.

Tabla 4. Fortalezas y limitaciones destacadas de ciertas técnicas de análisis químico [13].

Tabla 5. Comparación entre LODs obtenidos en muestras líquidas y en fase sólida.

Tabla 6. Resultados de los LODs obtenidos a través de LIBS y SDME-LIBS en las ref [34] y [35].

Tabla 7. Resumen de las características experimentales de LIBS y resultados de los trabajos mencionados.

Tabla 8. Equipo utilizado en LIBS-Lev y su modo de empleo o uso.

Tabla 9. Configuración de adquisición del espectrómetro.

Tabla 10. Comparación de la propagación del sonido en dos medios distintos.

Tabla 11. Límites permisibles de metales (concentración total) en el agua para uso y consumo humano.

Lista de Figuras

- Figura 1. Diagrama de Técnicas alternativas para mejorar la señal de LIBS en líquidos.
- Figura 2. Esquema del montaje experimental para el análisis superficial de un líquido que fluye.
- Figura 3. Curvas de calibración de las emisiones de sodio a 589 nm.
a) Ablaciones dentro de un cuerpo de agua. b) Ablaciones superficiales.
- Figura 4. Curva de calibración de la emisión de Na(589nm), ablación superficial con flujo.
- Figura 5. Esquema general de montaje experimental LIBS en columna delgada de flujo laminar.
- Figura 6. Esquema de los montajes experimentales para a) modo con capilar, b) modo de cuerpo de agua y c) modo de columna delgada.
- Figura 7. A) Sistema de impresión de microgotas. B) Generador de aerosoles.
- Figura 8. Esquema del enfoque del láser para el análisis de gotas secas. A: distancia de la lente de enfoque al objetivo. F.L: distancia focal de lente de enfoque. 2w: diámetro del haz láser.
- Figura 9. a) Imagen microscópica de la superficie LPSW. b) Vista superior y (c y d) lateral de gotas de agua en superficies SW y LPSW.
- Figura 10. Izq: Cámara de medición para EDB-LIBS sin placa superior. Derecha: Partícula atrapada levitando entre electrodos EDB.
- Figura 11. a) Diagrama ilustrativo del sistema de monitoreo de posición en XY.
b) fotografías de monitoreo de posición.
- Figura 12. Representación del montaje experimental de la técnica LIBS-Lev.
- Figura 13. Diagrama del ciclo de operación.
- Figura 14. Comparación de la señal y curva Lorentziana de ajuste.
- Figura 15. Esquema general de la metodología de optimización.
- Figura 16. Espectro de absorción de radiación electromagnética del agua, con la representación del rango visible y la longitud de onda del láser IR {C} (1470nm).
- Figura 17. a) Los procesos de evaporación de gotas al absorber distintas potencias del diodo láser IR {C} y b) la aceleración de la evaporación en función de esta potencia absorbida.
- Figura 18. Gráficas de las posiciones relativas de gotas con y sin láser IR.
- Figura 19. Intensidad de la emisión atómica de Pb en 405.78 nm en función de la preconcentración de las gotas.
- Figura 20. Cámara de acrílico para la sustitución de medio.
- Figura 21. Comparación de la señal LIBS de muestras con 5 ppm de Ba en aire y argón.
- Figura 22. Diagramas y fotografía del sistema dispensador de gotas, y sus componentes principales.
- Figura 23. Principio del funcionamiento del generador de gotas.

Figura 24. Pieza de separación entre transductor y reflector del levitador.

Figura 25. Diagrama de ajuste de separación.

Figura 26. Fotografías Schlieren del potencial acústico del levitador.

Figura 27. Espectros experimentales de LIBS de muestras con Ba y Pb.

Figura 28. Curva de calibración de Pb.

Índice

| | |
|---|----|
| ➤ Agradecimientos | 4 |
| ➤ Resumen | 5 |
| ➤ Lista de abreviaturas/símbolos | 6 |
| ➤ Lista de tablas | 8 |
| ➤ Lista de figuras | 9 |
| ➤ Índice | 11 |
| 1. Introducción..... | 13 |
| 1.1. Motivación del trabajo | |
| 1.2. Hipótesis y Justificación | |
| 1.3. Objetivos | |
| 1.4. Estructura de la tesis | |
| 2. Marco teórico..... | 17 |
| 2.1. Métodos convencionales de análisis químico de líquidos | |
| 2.2. Espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS) | |
| 2.3. LIBS aplicada al análisis de líquidos | |
| 2.4. Antecedentes de la metodología LIBS con levitación acústica (LIBS-Lev) | |
| 3. Montaje experimental..... | 43 |
| 3.1. Equipo y Material | |
| 3.2. Arreglo experimental | |
| 3.3. Procedimiento experimental LIBS-Lev | |
| 4. Resultados y discusión..... | 51 |
| 4.1. Preconcentración | |
| 4.2. Efectos del medio en la señal LIBS | |
| 4.3. Implementaciones adicionales | |
| 4.4. Análisis cualitativo | |
| 4.5. Análisis cuantitativo | |
| 5. Conclusiones..... | 68 |
| ➤ Referencias | 70 |

Capítulo 1

Introducción

1.1 MOTIVACIÓN DEL TRABAJO

El abastecimiento de agua con la calidad adecuada es fundamental para su uso y/o consumo humano, uso industrial o agrícola, para la prevención de accidentes, de enfermedades e intoxicaciones, de corrosión de materiales y muchos otros problemas. Con el fin de asegurar y preservar la calidad del agua en los sistemas de abastecimiento, se requiere establecer límites permisibles en cuanto a sus características microbiológicas, físicas y organolépticas (color, olor, sabor, turbiedad), químicas (composición o contenido) y radiactivas [1]. Específicamente dentro de las características químicas, es importante monitorear la presencia y concentración de ciertos elementos. Por ejemplo, metales como el arsénico (As), mercurio (Hg), cromo (Cr), plomo (Pb), antimonio (Sb), zinc (Zn) y cadmio (Cd), conocidos como metales eco-tóxicos o metales pesados, son dañinos para los organismos vivos y pueden contaminar mantos acuíferos, aguas de riego y otros cuerpos hídricos si se vierten sin los cuidados necesarios [2],[3].

El análisis de la composición química del agua es fundamental, ya que para purificarla o realizar tratamientos correctos, es importante saber qué contiene y en qué cantidad. También es notable el hecho de que la mayoría de las fuentes de contaminación son antropogénicas y ubicuas [4].

1.2 HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN

En la referencia [5] se demostró la prueba de concepto de la conjugación de la Espectroscopia de Ruptura Inducida por Láser (LIBS) y la levitación acústica (LIBS-Lev) – es decir, se verificó la idea de levitar acústicamente una gota para su posterior preconcentración y determinación de sus analitos – con límites de detección (LODs) de 0.2, 0.7, 1.0 y 2.0 partes por millón (ppm) al analizar soluciones en base agua de Ba, Cd, Hg y Pb, respectivamente. Estos LODs (en el orden de 1 ppm) fueron obtenidos a partir de gotas levitadas de 750 μm de diámetro inicial que se secaron parcialmente hasta alcanzar diámetros de 250 μm previo a la ablación láser [6]. Sin embargo, la mayoría de las potenciales aplicaciones de esta metodología requieren LODs del orden de 0.1 ppm o 0.1 mg/L [7].

Dado que es posible analizar gotas con tamaños iniciales mayores y es posible aumentar el factor de preconcentración, en esta tesis se propone la siguiente hipótesis: LIBS-Lev se puede optimizar para alcanzar LODs similares a los alcanzados con técnicas convencionales de análisis (como la Espectrometría de Absorción Atómica con Flama FAAS o la versión con horno de grafito GFAAS). Esta hipótesis también se basa en el hecho de que la levitación de balance electrodinámico (EDB) en conjunto con LIBS ha alcanzado límites de detección en el orden de partes por billón (mil millones) (ppb) [7], por lo que es factible considerar alcanzar una sensibilidad similar con técnicas de levitación acústica ya que la levitación, independientemente de su naturaleza, se utiliza únicamente como herramienta para preconcentrar de manera controlada a las muestras líquidas.

1.3 OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es mejorar el LOD reportado previamente con la metodología LIBS-Lev [5] para soluciones que contienen Ba, Cd, Hg y Pb y alcanzar LOD en el orden de los 10 ppb. Este orden de detección se establece como meta ya que el límite permisible de la mayoría de los metales pesados en agua potable para uso y consumo humano establecido en la norma NOM-127-SSA1-1994 [1] está en dicho orden de magnitud. Para alcanzar el objetivo principal se establecen las siguientes metas:

1. Mejorar la reproducibilidad de los experimentos a través del uso de un inyector de gotas de tamaño monodisperso.
2. Analizar el comportamiento de la intensidad de la señal LIBS en función del factor de preconcentración.
3. Aumentar el factor de preconcentración, al alcanzar menores diámetros de gotas levitadas con la mejora de la estabilidad en la levitación acústica.
4. Acelerar la evaporación de las gotas para aumentar la frecuencia de muestreo.
5. Analizar el efecto de la atmósfera que envuelve al plasma generado a partir de las gotas acústicamente levitadas.
6. Determinar y utilizar los valores óptimos de energía de ablación, intervalo de tiempo de retraso del detector, y ancho temporal de la ventana de adquisición.

1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS

El capítulo 1 de esta tesis presenta la motivación y los objetivos de este trabajo. El capítulo 2 presenta una descripción y discusión de los métodos convencionales de análisis químico de líquidos, así como el estado del arte en relación con el análisis de líquidos mediante la técnica de Espectroscopia de Ruptura Inducida por Láser (LIBS). En el capítulo 3 se muestra el arreglo experimental de LIBS-Lev, previo a las implementaciones de este trabajo de tesis. En el capítulo 4 se describen las implementaciones realizadas para mejorar la sensibilidad de LIBS-Lev reportada en las referencias [6] y [5], así como los resultados obtenidos. En el capítulo 5 se resumen los resultados del trabajo de esta tesis, se presentan las conclusiones y sugerencias para trabajo a futuro.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 MÉTODOS CONVENCIONALES DE ANÁLISIS QUÍMICO DE LÍQUIDOS

El monitoreo actual de las aguas de uso industrial está basado en coleccionar muestras y analizarlas en un laboratorio certificado. Los laboratorios certificados cuentan con una variedad de técnicas (basadas en distintos fenómenos físicos o químicos) que han sido establecidas como estándares por normas nacionales e internacionales. La Organización Mundial de la Salud (WHO) presenta la tabla 1 en la referencia [8], donde clasifica cualitativamente por complejidad técnica a algunas de las técnicas más usadas para el análisis de químicos inorgánicos. Cuanto mayor sea el número en el ranking, más complejo es el proceso en términos de equipamiento y / o funcionamiento, así como los costos totales de equipo y de funcionamiento son más altos.

Tabla 1. Clasificación de complejidad de métodos analíticos para químicos inorgánicos [8].

| Ranking | Métodos y Técnicas de Análisis |
|---------|--|
| 1 | Método Volumétrico // Método Colorimétrico |
| 2 | Electrodo Selectivo de Iones |
| 3 | Cromatografía de Iones |
| 4 | Cromatografía HPLC |
| 5 | Espectrometría de Absorción Atómica con Flama (FAAS) |
| 6 | Espectrometría Electrotérmica de Absorción Atómica (EAAS) |
| 7 | Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP/AES) |
| 8 | Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP/MS) |

A continuación, se describe brevemente el funcionamiento de las técnicas enlistadas en la tabla 1. El desempeño analítico de estas técnicas se muestra en la Tabla 2.

1. En la **valoración volumétrica o titulación**, un reactivo de volumen y concentración conocidos (valorante estandarizado) se utiliza para que reaccione con una solución del analito a una concentración desconocida. La concentración del analito se identifica en el punto final de la titulación por el desarrollo de color resultante de la reacción con un indicador, por el cambio de potencial eléctrico o por el cambio del valor de pH, entre otros [8]. Así mismo, los métodos colorimétricos se basan en medir la intensidad del color de un producto químico o de una reacción con la muestra objetivo. Se mide la absorbancia óptica (UV-Vis) de la solución utilizando luz de una longitud de onda adecuada. La concentración se determina comparando con referencias de concentraciones conocidas [2],[3].

2. Una técnica analítica para determinar la presencia de ciertos iones de interés en una solución acuosa es utilizando un **electrodo selectivo de iones (ISE)**. Éste se compone de un par de electrodos internos, un electrolito y una cubierta con una membrana selectiva que está en contacto con la muestra. El potencial eléctrico medido por los electrodos internos es proporcional al logaritmo de la concentración de los iones de interés[11].

La cromatografía es un método de separación basado en la diferencia de afinidad entre dos fases, la estacionaria y la móvil. La muestra se inyecta en una columna, empaquetada o recubierta con la fase estacionaria, y se separa por la fase móvil en función de la diferencia en la interacción (distribución o adsorción) entre los compuestos y la fase estacionaria. Los compuestos con baja afinidad por la fase estacionaria se mueven más rápidamente a través de la columna y eluyen antes. Los compuestos que eluyen del final de la columna se determinan mediante un detector adecuado [12].

3. En la **cromatografía iónica (IC)**, se usa un intercambiador de iones como fase estacionaria, y el eluyente para la determinación de aniones es típicamente una solución diluida de hidrogenocarbonato de sodio y carbonato de sodio. Se pueden utilizar detectores colorimétricos, electrométricos o titrimétricos para determinar aniones individuales. En la cromatografía de iones suprimidos, los aniones se convierten en sus formas ácidas altamente conductoras; en el eluyente de carbonato-bicarbonato, los aniones se convierten en ácido carbónico débilmente conductor. Las formas ácidas separadas se miden por conductividad y se identifican sobre la base del tiempo de retención en comparación con sus patrones [12].

4. La **cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)** es una técnica analítica que utiliza una fase móvil líquida y una columna que contiene una fase estacionaria líquida. La detección de los compuestos separados se logra mediante el uso de detectores de conductividad o electroquímicos para compuestos metálicos e inorgánicos, y mediante detectores de absorbancia para compuestos orgánicos [8],[11].

La espectrometría de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés) se utiliza para la determinación de metales. Se basa en que el átomo en el estado fundamental absorbe luz de longitudes de onda características de cada elemento. Debido a que esta absorción de luz depende de la concentración de átomos, la concentración del elemento objetivo en la muestra de agua se determina a partir de la absorbancia medida. La ley de Beer-Lambert describe la relación entre concentración y absorbancia [8].

5. En la **espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS)** por sus siglas en inglés, una muestra es introducida a una flama (~2500 °C) y se atomiza. Un haz de luz de una lámpara de cátodo hueco del mismo elemento que el metal objetivo se irradia a través de la flama y el detector mide la cantidad de luz absorbida. Este método está libre de interferencias espectrales o de radiación por elementos coexistentes y el pretratamiento es innecesario o sencillo. Sin embargo,

para el análisis simultáneo de muchos elementos, se requiere una fuente de luz diferente para cada elemento objetivo, lo que incrementa el tiempo de análisis y el costo de la instrumentación [13].

6. La **espectrometría de absorción atómica electrotérmica (EAAS)** se basa en el mismo principio que FAAS, pero se reemplaza el cabezal del quemador estándar por un atomizador calentado eléctricamente o un horno de grafito (GFAAS) (~3000°C). En comparación con FAAS, EAAS proporciona sensibilidades más altas y límites de detección más bajos, y se requiere un volumen de muestra más pequeño. Sin embargo, la técnica EAAS sufre de más interferencia en la dispersión de luz por elementos coexistentes y requiere un tiempo de análisis mayor que FAAS [8],[13].

7. **Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP/AES o sólo ICP)**: Una fuente de ICP consiste en un flujo de gas argón ionizado. Con un nebulizador y una cámara de pulverización, la muestra se convierte en un aerosol y luego se transporta al plasma a través de un tubo inyector. Los átomos de la muestra se calientan y se excitan en el plasma de alta temperatura (~10,000 °C). Al regresar al estado fundamental, los átomos excitados producen espectros de emisión iónica. Se utiliza un monocromador para separar las emisiones de acuerdo a sus longitudes de onda, y un detector mide la intensidad de radiación de cada longitud de onda. Cada elemento se relaciona a longitudes de onda específicas y su concentración a la intensidad de radiación. ICP/AES tiene una sensibilidad similar a FAAS o EAAS [8],[11],[13].

8. En la **espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP/MS)**, los elementos se atomizan, excitan e ionizan como en ICP/AES; sin embargo, en esta técnica se detectan los mismos iones, en lugar de la luz que emiten, gracias a un espectrómetro de masas. Dentro del espectrómetro de masas los iones son acelerados con un alto voltaje y pasan a través de un analizador electrostático y un imán. Al variar la fuerza del imán, los iones se separan de acuerdo con la relación masa/carga y pasan a través de una rendija al detector, que registra un

rango muy pequeño de masa atómica en cada momento dado. Al variar la configuración del imán y del analizador electrostático, se puede escanear todo el rango de masas en un período de tiempo relativamente corto. En el caso de agua con baja contaminación, es posible el análisis simultáneo o secuencial sin un pretratamiento especial para lograr límites de detección bajos para muchos elementos [8],[11],[13].

Tabla 2. Alcance analítico para productos químicos inorgánicos para los que se han establecido valores de referencia, por categoría de fuente [8].

| Origen de los químicos en líquidos | | Métodos de Campo | | Métodos de Laboratorio | | | | |
|---|--------------------|------------------|-------|------------------------|------|------------|--------|--------|
| | | Col | Absor | IC | FAAS | EAAS | ICP | ICP/MS |
| Origen natural | Arsénico | | # | | +(H) | ++O+++ (H) | ++(H) | +++ |
| | Bario | | | | + | +++ | +++ | +++ |
| | Boro | | ++ | | | | ++ | +++ |
| | Cromo | | # | | + | +++ | +++ | +++ |
| | Flúor | # | + | ++ | | | | |
| | Manganeso | + | ++ | | ++ | +++ | +++ | +++ |
| | Molibdeno | | | | | + | +++ | +++ |
| | Selenio | | # | | # | +++ (H) | ++ (H) | + |
| | Uranio | | | | | | + | +++ |
| Fuentes industriales y viviendas humanas | Cadmio | | # | | | ++ | ++ | +++ |
| | Cianuro | # | + | + | | | | |
| | Mercurio | | | | | + | | |
| Actividades agrícolas | Nitratos, Nitritos | +++ | +++ | # | | | | |
| Tratamiento del agua o materiales en contacto con el agua potable | Antimonio | | | | # | ++ (H) | ++ (H) | +++ |
| | Cobre | # | +++ | | +++ | +++ | +++ | +++ |
| | Plomo | | # | | | + | + | ++ |
| | Niquel | | + | | # | + | +++ | ++ |

Col: Método Colorimétrico. Absor: Absorciometría.

+ El límite de detección está entre el valor de referencia y 1/10 de su valor.

++ El límite de detección está entre 1/10 y 1/50 del valor de referencia.

+++ El límite de detección está debajo de 1/100 del valor de referencia.

Permite la detección de concentraciones del orden del valor de referencia, pero es difícil detectar la concentración de 1/10 del valor de referencia.

- O Método analítico disponible para el elemento.
- (H) Método aplicable a la determinación por conversión a hidruros.

De la tabla anterior, las técnicas de campo presentan las aptitudes más bajas en cuanto a sensibilidad y precisión, por lo que las técnicas más usadas para verificar la calidad del agua respecto a la presencia de metales son FAAS, EAAS (GFAAS), ICP/AES e ICP/MS, (cabe resaltar que éstas se realizan en laboratorio). De las cuales, diversos aspectos se han comparado en la referencia [13] y se muestran en las tablas 3 y 4.

Tabla 3. Valores característicos de diversas técnicas de análisis elemental en aspectos importantes.

| | FAAS | GFAAS | ICP/AES | ICP/MS |
|--|---------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Límite de detección [µg/L] | $1 \leq \text{LOD}$ | $0.01 \leq \text{LOD} \leq 0.1$ | $0.1 \leq \text{LOD} \leq 100$ | $0.001 \leq \text{LOD} \leq 0.01$ |
| Velocidad de análisis* | 10-15 s/elemento | 3-4 min/elemento | 1-60 elementos/min | Todos los elementos en <1 min |
| Rango dinámico | 10^3 | 10^2 | 10^6 | 10^8 |
| # Elementos a los que es aplicable | +68 ^a | +50 ^a | 73 | 82 |
| Complejidad de desarrollo de la técnica | Fácil | Difícil | Moderadamente fácil | Difícil |
| Costo Montaje del sistema^b | 1x | 2x | 4-7x | 10-20x |
| Costo de operación^c | Bajo | Medio | Alto | Alto |

a. Se requiere de lámparas específicas de acuerdo al elemento a ser analizado. b. Aproximadamente, un sistema de AA de llama de configuración básica se consigue con entre US\$15,000 y US\$20,000; Los demás costos se calculan a partir del precio de esta configuración básica. c. De acuerdo a los consumibles de las técnicas [13].

En México se han establecido distintos métodos para el análisis de algunos elementos específicos en agua [14],[15],[16],[17],[18],[19]. Sin embargo, la técnica más utilizada es la Espectroscopía de Absorción Atómica (FAAS y GFAAS) [20]. Esta técnica funciona para detectar varios

elementos de una misma muestra, con la desventaja de que se requiere una fuente de luz específica por elemento, por lo que el análisis no es simultáneo. Además, los estudios realizados con estas técnicas se hacen en laboratorios especializados, lo que requiere el traslado de la muestra, por lo que existe lapso de tiempo considerable entre el muestreo y la entrega de resultados del análisis [21]. En el caso específico metales pesados se requieren varias técnicas para un análisis multielemental. Por lo anterior, no son ideales para el monitoreo activo del agua y no pueden, por ejemplo, advertir tempranamente de accidentes por filtraciones de metales pesados [7].

Tabla 4. Fortalezas y limitaciones destacadas de las técnicas de análisis químico comparadas en [13].

| | FAAS | GFAAS | ICP-AES | ICP-MS |
|---------------------|---|---|--|---|
| Ventajas | Fácil de usar. Muy rápido. Costo de capital más bajo. Relativamente pocas interferencias. Instrumento muy compacto. Buen rendimiento. Interfaz robusta. | Límites de detección muy buenos. Tamaño de muestra pequeño. Precio moderado. Instrumento muy compacto. Pocas interferencias espectrales. | Fácil de usar. Multi-elemental. Alta productividad. Muy económico para muchas muestras. Pocas interferencias químicas. Interfaz robusta. Excelentes habilidades de detección. | Excelentes límites de detección. Multi-elemental. Alta productividad. Muy económico para muchas muestras y / o elementos. Amplio rango dinámico. Medidas isotópicas. Detección semicuantitativa rápida. Versatilidad para hibridación con otras técnicas. Espectros de fácil interpretación |
| Limitaciones | Límites de detección moderados. Limitaciones de elementos. 1-10 elementos por análisis. Sin capacidad de detección. | Tiempo de análisis largo. Interferencias químicas. Limitaciones de elementos. 1-6 elementos por análisis. Sin capacidad de detección. Rango dinámico limitado. | Límites de detección moderados a bajos. Posibles interferencias espectrales. Limitaciones con algunos elementos. | Se requiere habilidades para el desarrollo del método. Mayor costo de capital inicial. Algunas interferencias espectrales, pero bien definidas. |

2.2 ESPECTROSCOPIA DE RUPTURA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS)

La espectroscopia de ruptura inducida por láser (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy LIBS) es una técnica que consiste en analizar espectralmente la luz emitida por un plasma que contiene a los átomos e iones de una muestra de interés. El plasma se genera al enfocar un pulso láser, generalmente con duración de nanosegundos ($\sim 10^{-8}$ s), en la muestra. Esto permite alcanzar irradiancias del orden de $10^7 - 10^{11}$ W/cm², suficientes para producir la sublimación de una pequeña parte del material de la muestra, lo cual ocurre aproximadamente en tiempos en el orden de $10^{-12} - 10^{-10}$ s. La parte final del pulso láser se absorbe en el gas, lo que le suministra más energía y aumenta el número de átomos en estados excitados y la cantidad de iones, contribuyendo significativamente a la formación del plasma [22].

Posterior a la interacción del pulso con la muestra, en el plasma ocurre la colisión entre electrones y de electrones con otras especies. Estas colisiones disipan energía en forma de fotones y de calor. La transferencia de calor del plasma al ambiente reduce la temperatura del plasma, es decir, la energía cinética de los electrones. Debido al amplio rango de la distribución de velocidades electrónicas, se emiten fotones de longitudes de onda en el rango UV-Visible, que en conjunto emiten luz blanca conocida como Bremsstrahlung (BS), que significa radiación de frenado de electrones [23]. Después del BS, suceden choques entre electrones y especies: se recombinan iones positivos y electrones; y se forman más átomos excitados. Cuando los electrones de un átomo excitado decaen a estados de menor energía se libera energía a través de sus fotones característicos de cada elemento [6].

La luz emitida por los átomos e iones en el plasma se colecta y se conduce a un espectrómetro, generalmente, a través de lentes o espejos y una fibra óptica. En el espectrómetro la luz se dispersa y se dirige a un detector que registra la intensidad de cada longitud de onda (en un rango

seleccionado), esta información se conoce como el espectro de emisión. Las líneas espectrales atómicas se utilizan para determinar la composición elemental y su forma e intensidad para determinar las concentraciones elementales en la muestra. El sistema de detección generalmente se activa de 1 a 10 μ s después del disparo del pulso láser, tiempo suficiente para que el plasma se enfríe y ocurran las transiciones atómicas [24]. LIBS ha demostrado ser una tecnología analítica importante con la capacidad de análisis multielemental, en tiempo real, de análisis sin contacto y con la posibilidad de usarse *in situ* [22]. Entre las características importantes de esta técnica se puede resaltar que requiere de una mínima o nula preparación de las muestras, a diferencia de las técnicas analíticas espectroscópicas convencionales. En principio, las muestras en forma de sólidos, líquidos, geles, gases, plasmas y materiales biológicos (como dientes, hojas o sangre) pueden estudiarse con casi la misma facilidad. Más características de la técnica LIBS se han descrito en la referencia [6], en varios artículos [24],[25],[26] y libros [22],[23].

2.3 LIBS APLICADA AL ANÁLISIS DE LÍQUIDOS

La manera más trivial de aplicar LIBS a muestras líquidas es enfocar el pulso láser directamente sobre la superficie o dentro del volumen de un líquido transparente. Sin embargo, la interacción del pulso láser con el líquido se caracteriza por el consumo de energía en diferentes procesos como la generación de salpicaduras, ondas mecánicas, cavitación, rápido enfriamiento del plasma, entre otros [27]. Como resultado se obtiene una señal espectroscópica de menor intensidad si se compara con la señal proveniente del análisis de muestras sólidas bajo condiciones experimentales similares. Diversos grupos científicos han diseñado métodos adicionales, que acoplan a LIBS convencional, para mejorar la sensibilidad de la técnica aplicada a líquidos. A continuación, se

muestra un diagrama de algunas de estas alternativas, destacadas por su simplicidad y alto factor de mejora del análisis LIBS en líquidos, y que serán discutidas en este capítulo.



Figura 1. Diagrama de Técnicas alternativas para mejorar la señal de LIBS en líquidos.

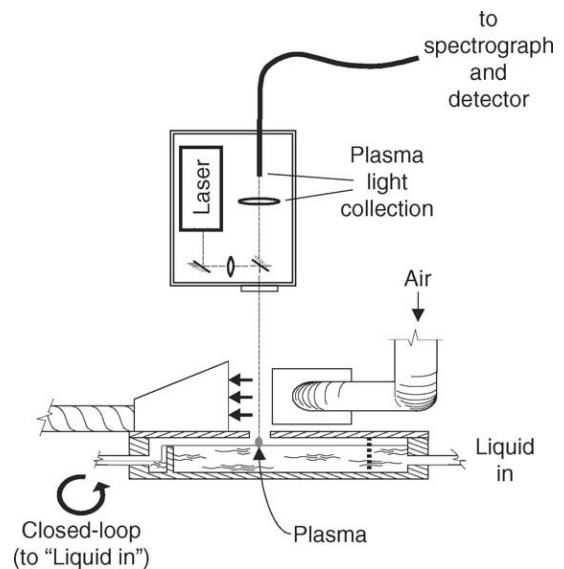


Figura 2. Esquema del montaje experimental para el análisis superficial de un líquido que fluye [27].

2.3.1 Ablación Superficial

Considerando la baja sensibilidad espectroscópica al analizar directamente dentro de un volumen de líquido, los autores Louis St-Onge *et al.* realizaron un estudio [27] para comparar la señal obtenida al ablacionar en la superficie y dentro del cuerpo de agua, utilizando la técnica LIBS doble pulso (DP-LIBS). La comparación mostró que al ablacionar en la superficie se obtiene una mayor linealidad en la curva de calibración (figura 3), con muestras de sodio (Na) disuelto en agua, que con respecto a la ablación dentro del cuerpo de agua. Otra ventaja relevante de la

ablación superficial es la independencia a la transparencia del líquido. Una desventaja de ablacionar la superficie es la generación de aerosoles y salpicadura de gotas encima de la muestra, los cuales interfieren en el camino óptico del pulso láser y afectan la repetitividad de la señal para pulsos posteriores. Por lo anterior, St-Onge *et al.* implementaron un flujo de aire sobre la superficie del agua para eliminar dicha desventaja (figura 2).

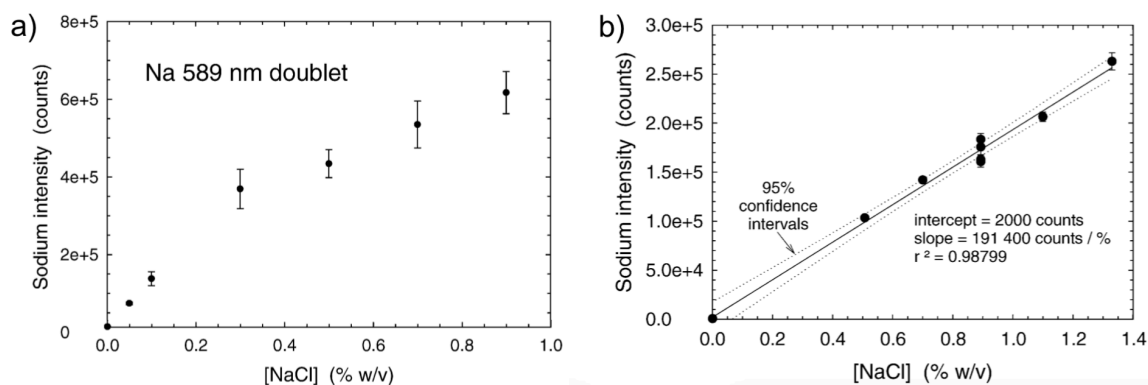


Figura 3. Curvas de calibración de las emisiones de sodio a 589 nm [27].
a) Ablaciones dentro de un cuerpo de agua. b) Ablaciones superficiales.

Ablación superficial con flujo

En el mismo artículo [27] los autores reportaron el análisis de líquidos a través de la ablación en la superficie de un cuerpo de agua que fluye horizontalmente aproximadamente a 2 cm/s en un circuito cerrado (Figura 2). El flujo del líquido elimina las perturbaciones superficiales producidas por el pulso láser y asegura una superficie renovada para cada pulso láser consecutivo debido al movimiento, permitiendo acumular la señal de 300 ablaciones para cada espectro. Dentro de los tres métodos de análisis reportados: ablación (a) dentro del cuerpo de agua, (b) en la superficie estática y (c) en la superficie de un flujo de agua; el método (c) es el que provee la mayor precisión y apego a una curva de calibración lineal en bajas concentraciones de Na (figura 4). Sin embargo,

los autores consideran que la implementación de equipo adicional, para crear el flujo de la muestra, puede propiciar su contaminación.

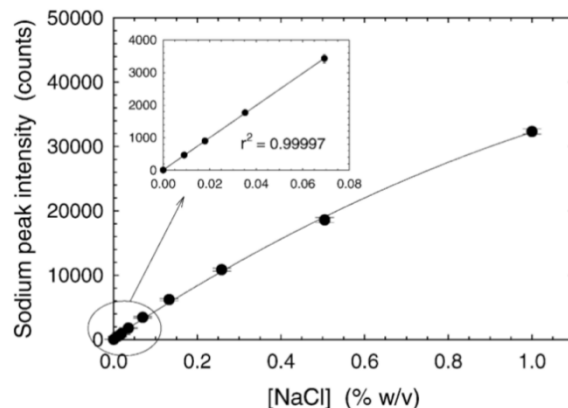


Figura 4. Curva de calibración de la emisión de Na(589nm), ablación superficial con flujo [27].

Los autores M. Sadegh Cheri *et al.* también utilizaron la renovación inmediata de la superficie en un flujo constante de líquido, de una manera ligeramente distinta: ablación de una columna delgada de agua que cae laminarmente. Con ayuda de una bomba de presión los autores generaron un flujo constante que sale de una boquilla con 1 mm de diámetro y se ablacionó la superficie del agua 10 mm debajo de la salida de la boquilla. Los autores analizaron muestras con plomo (Pb) y cadmio (Cd), y caracterizaron la señal LIBS en función del retraso temporal entre la ablación del líquido y la adquisición del espectro. En este trabajo se obtuvieron límites de detección (LOD por sus siglas en inglés) de 4 ppm y 68 ppm para Pb (405.78 nm) y Cd (226.507 nm), respectivamente. [28].

Dong-Hyoung Lee *et al.* realizaron experimentos de LIBS en una columna delgada de flujo laminar de agua (figura 5), usando la técnica DP-LIBS. Con esta configuración experimental los autores reportaron límites de detección de 0.8 ppm, 0.8 ppb y 0.17 ppm para B (249.67 nm, 249.77

nm), Li (670.79 nm) y Eu II, respectivamente [29]. En la publicación se enfatiza que las emisiones iónicas de Eu son difícilmente detectadas con LIBS al analizar directamente en un cuerpo de agua, sin embargo, con la configuración propuesta se obtuvieron espectros de estas emisiones iónicas incluso más intensas que las emisiones atómicas de dicho elemento. Por lo anterior, deducen que su configuración experimental permite aumentar la temperatura de plasma y el tiempo de emisión (tiempo de vida del plasma).

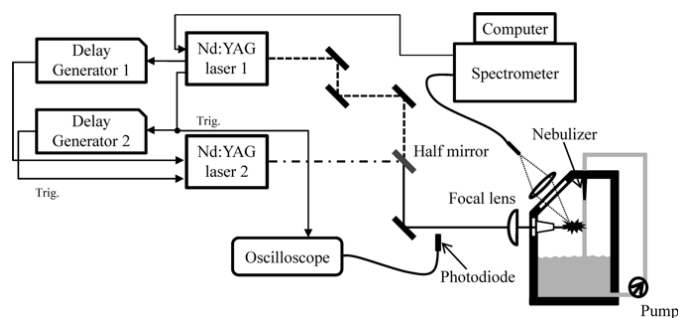


Figura 5. Esquema general del montaje experimental para LIBS en columna delgada de flujo laminar utilizado en [29]. Un montaje similar fue usado en [28].

M. Wall *et al.* realizaron un experimento similar al anterior, añadiendo radiación de microondas al plasma (MW-LIBS), ya que esta radiación aumenta el tiempo de vida del plasma. Con esta configuración los autores analizaron muestras de una solución con InCl_3 . En sus resultados notaron que, con MW-LIBS el cociente señal/ruido (SNR por sus siglas en inglés) de la emisión de In en 451.13 nm puede ser hasta 60 veces mayor respecto a la señal en LIBS convencional, dependiendo de las condiciones de la potencia de la radiación MW y de la fluencia del pulso láser. Sin embargo, reportaron una mejora de 11.5 veces en el LOD, con valores de 10.8 ppm y 124 ppm para soluciones de In en MW-LIBS y LIBS respectivamente (potencia MW 1.2kW y pulso de ablación a 85.2 J/cm^2). Wall *et al.* mencionan que aumentando la potencia de MW se podría mejorar aún más el LOD [30].

Por su parte, D. C. Zhang *et al.* propusieron un montaje experimental en donde una columna delgada de agua fluye a través de un tubo capilar de acero inoxidable. Perforaron la pared del tubo con un orificio de algunos cientos de micrómetros de diámetro a través del cual enfocaron el pulso láser en la superficie del flujo de agua [31]. D.C. Zhang *et al.*, compararon este experimento (Figura 6a) con el de ablación en columna delgada de flujo laminar (Figura 6c) y reportaron LODs de 1.0, 28.9 ppm en (a) y 2.1, 35.1 ppm en (c) para Na y Cr, respectivamente. Los LODs se obtuvieron a partir de sus curvas de calibración, realizadas con acumulación de 100 disparos para cada concentración. D.C. Zhang *et al.* notaron que en la ablación de columnas delgadas de líquido se generaba una ruptura completa del flujo, salpicaduras muy intensas y, por lo tanto, una baja intensidad en el espectro; mientras que con su configuración de tubo capilar sólo hubo salpicaduras en la dirección paralela al vector del área del orificio y el flujo en el punto de ablación se recuperaba más rápido.

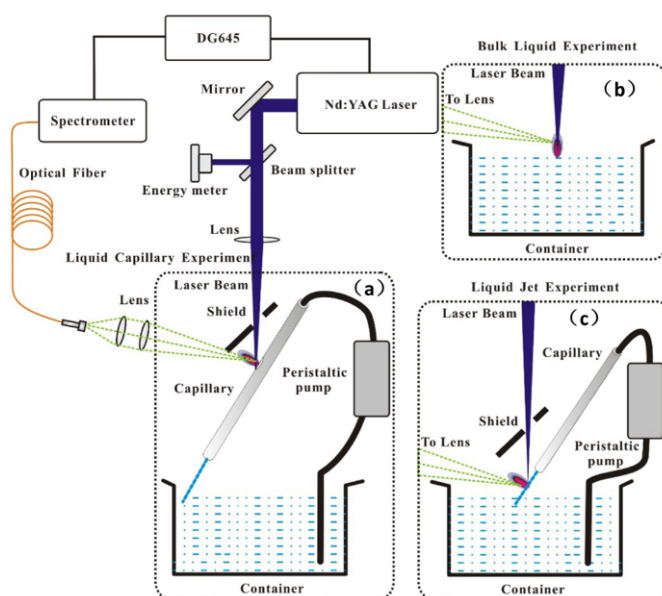


Figura 6. Esquema de los montajes experimentales para a) modo con capilar, b) modo de cuerpo de agua y c) modo de columna delgada, utilizados en [31].

2.3.2 Cambio de Fase

Solidificación

Otra manera de evitar algunos de los problemas de la ablación en líquidos es cambiar la fase de la muestra. Sobral *et al.* [32] usaron nitrógeno líquido para congelar muestras de agua. Los autores compararon la detección de varios metales entre muestras en fase líquida y muestras en fase sólida (Tabla 5), de donde se puede medir una mejora en el LOD de cada elemento analizado.

Sobral *et al.* atribuyeron la mejora del LOD a la eliminación de salpicaduras y otros movimientos típicos de la dinámica de ablación de muestras en fase líquida, además de que la fase sólida permite aumentar la frecuencia de ablación de la muestra. Sobral *et al.* enfatizan en que esta técnica no añade elementos a la muestra, como ocurre en el uso de sustratos, por lo que la señal es más simple de analizar. Varios autores más (como F. F. Al-Adel *et al.*[24]) han realizado estudios similares, utilizando este mismo método de solidificar la muestra.

Tabla 5. Comparación entre LODs obtenidos en muestras líquidas (water) y en fase sólida (ice) [32].

| Species | λ (nm) | LOD (mg/l) water | LOD (mg/l) Ice | LOD enhancement |
|---------|-------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| Cd II | 214.4 | 7.1 | 1.4 | 5.1 |
| Fe II | 259.9 | 10.5 | 1.3 | 8.1 |
| Mg II | 279.6 | 0.9 | 0.3 | 3.0 |
| Cr II | 267.7 | 10.5 | 1.4 | 7.5 |
| Cu I | 324.7 | 9.6 | 2.3 | 4.2 |
| Hg I | 253.6 | 21.4 | 3.7 | 5.8 |
| Pb I | 405.8 | 12.5 | 1.3 | 9.6 |

Nebulizadores y aerosoles

Otros grupos de investigación han optado por la transformación de la muestra líquida en aerosoles y microgotas para evitar los problemas relacionados al ablacionar un cuerpo de agua o en su superficie [33]. Los autores de la referencia [7] realizaron una comparación entre el análisis de A) microgotas y B) aerosoles, además del uso de uno o dos pulsos para la ablación (DP-LIBS). En los experimentos de su primera propuesta (A), depositaron una gota de 90 ± 12 pL cada $40 \mu\text{s}$ en el punto de enfoque/ablación utilizando un transductor piezoeléctrico acoplado a un sistema de impresión JetDrive III con un orificio inferior de $60 \mu\text{m}$ (Figura 7A). Para el análisis en aerosoles (B), utilizaron un micro-nebulizador dentro de una cámara de espray. El aerosol se libera a través de un tubo inyector de 1mm de diámetro a ~ 2 mm del punto de ablación (Figura 7B).

De acuerdo a sus resultados, la configuración DP-LIBS en aerosol provee la mejor señal de su estudio, con la cual reportan LODs de 0.7, 0.6, 0.3 y 1 ppm para emisiones iónicas de Ba, Ca, Mg y Sr respectivamente, sin embargo, para LIBS en aerosoles requirieron de la acumulación de 20 ablaciones por espectro mientras que para la señal LIBS de microgotas usaban un solo pulso por cada microgota de 90 pL [33].

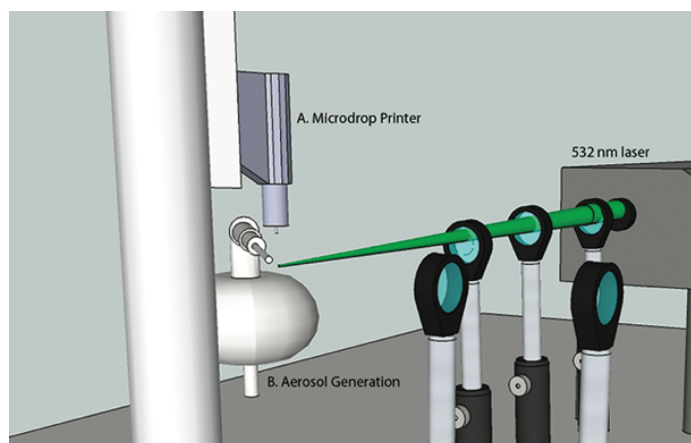


Figura 7. A) Sistema de impresión de microgotas. B) Generador de aerosoles [33].

En la publicación de Jarvinen *et al.* [21] también se reporta una metodología de ablación de aerosoles, donde agregan NaCl a la solución líquida de su muestra. La solución pasa por un generador de aerosoles (IJAG *ink jet aerosol generator*). Las microgotas pasan por un proceso de secado; y se obtienen partículas esféricas y secas de NaCl de 5 μm de diámetro, en las que los analitos están presentes como impurezas. Las partículas de NaCl son llevadas dentro de un flujo de aire al punto de ablación, a un gasto de aire de 1 cm^3/s , con una concentración de 100 partículas/ cm^3 . Con este método, los autores obtuvieron LODs de 0.1 y 0.3 ppm para Pb y Zn, respectivamente.

2.3.3 Preconcentración

La preconcentración es una técnica de análisis químico en el que se aumenta la cantidad de microcomponentes (analito) con respecto a la cantidad de macrocomponentes (soluto) [12]. Varios grupos de trabajo han implementado técnicas de preconcentración o enriquecimiento en la preparación de la muestra líquida previo a su análisis de LIBS.

Extracción Líquido-Líquido

Existen diversas técnicas de preparación de muestras para el enriquecimiento de analitos conocidas como metodologías de micro extracción, tanto en modalidad líquida (LLME) como en fase sólida (SPME). M.A. Aguirre *et al.* [34] reportaron el uso de la micro extracción de gota única (SDME), que consiste en que de una jeringa que contiene un disolvente de extracción (tolueno) se suspende una microgota en la punta. Esta gota se introduce parcialmente en una muestra líquida durante un período de tiempo (+10 min), en el que la microgota se enriquece del analito de la

muestra. Posteriormente se retrae en la jeringa y el disolvente orgánico enriquecido con analito se coloca sobre un sustrato sólido y se calienta a sequedad previo al análisis mediante LIBS. Con esta metodología reportaron LODs de 21, 301, 54, 189, 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, para Zn, Mn, Cu, Ni, Cr [34]. Aguirre *et al.* también han trabajado con otras variantes, como la micro extracción líquido-líquido dispersiva (DLLME), donde el disolvente de extracción se dispersa en la muestra en forma de gotitas finas. Después de la extracción, la fase orgánica enriquecida en analito se separa de la fase acuosa por centrifugación y se recupera con una jeringa. Después, se deposita en un sustrato, se calienta y se analiza mediante LIBS. Con esta metodología, Aguirre *et al.* reportaron LODs de 18, 49, 23, 107, 41 $\mu\text{g}/\text{kg}$, para Zn, Mn, Cu, Ni, Cr respectivamente [35].

En la tabla 6 se muestran como los cocientes B/A1 y B/A2, la mejoría de los LODs con el uso de estas técnicas. Sin embargo, incluso si los límites de detección obtenidos en LIBS con la aplicación de los procedimientos LLME son 5 veces mejores que sin ella, esto implica varios pasos experimentales y, por lo tanto, no son fácilmente automatizables. Por lo que también se han propuesto procedimientos de micro extracción en fase sólida (SPME).

Tabla 6. Resultados de los LODs obtenidos a través de LIBS y SDME-LIBS en [34] y [35].

| Elemento (línea de emisión [nm]) | LOD $\mu\text{g}/\text{kg}$ | | | | Cociente LODs | |
|----------------------------------|-----------------------------|-----|-----------------|------------------|---------------|------|
| | LIBS A1:[34] / A2:[35] | | B: SDME-LIBS | C: DLLME-LIBS | B/A1 | C/A2 |
| Zn II (202.548) | 49 | 90 | 21 | 18 | 2.3 | 5.0 |
| Mn II (259.373) | 427 | 276 | 301 | 49 | 1.4 | 5.6 |
| Cu I (324.754) | 141 | 84 | 54 | 23 | 2.6 | 3.7 |
| Ni I (352.454) | 463 | 475 | 189 | 107 | 2.4 | 4.4 |
| Cr I (357.869) | 143 | 184 | 50 | 41 | 2.9 | 4.5 |

Extracción Sólido-Líquido:

La extracción de fase sólido-líquido es un procedimiento muy eficaz para la separación y el enriquecimiento de analitos, con la ventaja de que los analitos se retienen en un adsorbente sólido, que puede considerarse la mejor matriz para el análisis de LIBS. Entre las muchas modalidades de extracción sólido-líquido existentes (por ejemplo: extracción dispersiva en micro fase sólida D- μ -SPE, micro extracción de película delgada TFME, entre otras), una forma de preconcentrar los analitos de una muestra líquida es adherirlos a una resina de intercambio iónico y remover el agua. Justamente un trabajo reciente realizado por H. Tian *et al.* [36] utiliza una resina y la metodología puede resumirse en 3 pasos: 1. Añadir micro-esferas (0.3-1.2mm de diámetro) de resina quelante ECS60 a una muestra líquida y mezclar (de preferencia al menos durante 40 min). 2. Filtrar el agua y dejar secar la resina. 3. Ablacionar múltiples sitios de varias esferas. Las resinas quelantes tienen estructuras porosas y grupos funcionales carboxílicos que permiten remover metales pesados del agua con adsorción e intercambio de iones. Este último proceso es selectivo de acuerdo con las diferentes valencias de los iones. La resina ECS60 es una resina quelante de ácido iminodiacético de sodio, que puede capturar los siguientes iones metálicos, con este orden en eficiencia: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Fe II} > \text{Mn}$. H. Tian *et al.* analizaron una muestra de nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) disuelto en agua desionizada y obtuvieron un LOD de 3.6 $\mu\text{g/L}$ para Cd. Pawel Pohl realizó una amplia reseña del uso de las resinas para extraer metales del agua en la referencia [37] donde se pueden encontrar otros trabajos destacados de la misma índole.

Evaporación de líquidos depositados en Sustratos:

La deposición de una muestra líquida en un sustrato permite retener las trazas de analitos mientras que el agua se evapora. Los trabajos de N. J. Zhao *et al.* [38], [39] consisten en la deposición de la muestra líquida en hojuelas cóncavas de grafito. N. J. Zhao *et al.* montaron un sistema LIBS

acoplado a una plataforma rotante dividida en tres etapas: primero se añaden 0.5 mL de aguas residuales en una ranura con hojuela de grafito (1 min), la plataforma rota para llevar la muestra a una zona de calentamiento para evaporar el agua (6 min a 95°C) mientras las sales se depositan en el fondo de la hojuela. Después la plataforma rota a la zona de ablación y análisis (4 min), cubierta por una cavidad semiesférica para confinar espacialmente el plasma. En esta zona se ablaciona 80 veces cada hojuela y se promedian los espectros para obtener la señal. En la referencia [38], publicada en 2018, los autores reportan LODs de 0.029, 0.087, 0.012, 0.083, 0.125, y 0.049 mg/L para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn, respectivamente. Al adaptar esta técnica a un dispositivo compacto, los autores, en 2019 reportaron LODs de 3.1, 12.2, 4.8, 34.3 y 32.6, 36.1 µg/L para los mismos elementos [39].

Por otra parte, N. Aras y S. Yalçın propusieron una metodología donde depositan gotas de 0.5 µL en una oblea de sustrato de silicio recubierto de óxido (Si+SiO₂). Aras *et al.* sugieren que la rugosidad en la superficie de SiO₂ proporciona un área de mayor inmovilización de los iones metálicos de la muestra en comparación con la superficie de la oblea de silicio no oxidada. Posterior al depósito las gotas se secan completamente en ~5 min (en temperatura ambiente) y el sustrato se sitúa en una placa traslacional para escanear el área de los residuos secos en 16 diferentes posiciones (4x4) mediante pulsos láser enfocados [40]. Los autores comparan los resultados con los obtenidos al realizar una ablación del área completa de los residuos. Lo anterior se obtiene desplazando el sustrato fuera del foco mínimo del láser, esto se representa en la figura 8. Su análisis estadístico sugiere una mejora de más de 7 veces en el SNR para los experimentos realizados en la condición de desenfoque en comparación con los de la condición de enfoque mínimo y escaneo, teniendo como resultado LODs de 158, 2.5, 6.7 y 95 ng/mL para Cd II, Cu I, Mn I y Pb I, respectivamente. Los autores proveen en el artículo una tabla comparativa de sus

LODs contra otras metodologías que se han usado para el análisis mediante LIBS de estos metales en líquidos, que se puede consultar para mayor información.

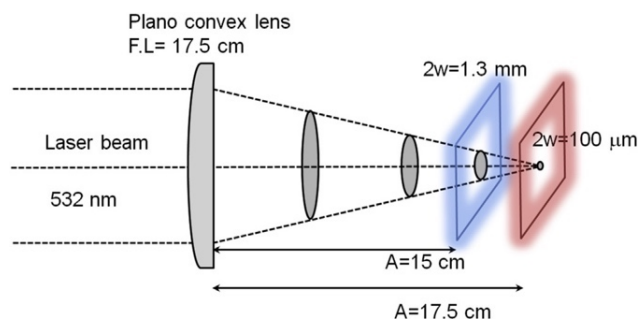


Figura 8. Esquema del enfoque del láser para el análisis de gotas secas. A: distancia de la lente de enfoque al objetivo. F.L: distancia focal de lente de enfoque. 2w: diámetro del haz láser [40].

En general, muchos de los sistemas de deposición se resumen en colocar la muestra líquida en un sustrato, evaporar el líquido y posteriormente ablacionar los residuos sólidos para su análisis espectroscópico. Sin embargo, es posible que los residuos se distribuyan de forma heterogénea y en una pequeña área de la superficie del sustrato. El equipo de Dongsun Bae propuso y demostró la efectividad de un sustrato de silicón con patrones hechos con láser (LPSW). La muestra se distribuye a través de las trincheras o hendiduras del patrón, con lo que se mejora la homogeneidad del analito en un área bien definida [41]. En la figura 9 se aprecia la comparación de cómo se distribuyen 15 ml de muestra en un sustrato de silicón (SW) (b izquierda) y en el sustrato con las hendiduras (LPSW) (b derecha). D. Bae *et al.* reportan que, a pesar de las notables mejoras en la eficiencia de muestreo, el rango dinámico lineal y la precisión del análisis, el rendimiento LOD para K de LPSW (0.60 ppm) no es mucho mejor que el de SW (0.76 ppm). Los autores atribuyen lo anterior a tres factores: 1.-intensidad de señal, 2.- eficiencia de muestreo y 3.- precisión de análisis. En LPSW la intensidad es relativamente pequeña debido a la difusión de los analitos y, sin embargo, la alta eficiencia de muestreo y la alta precisión pueden compensar el efecto de la

pequeña intensidad de la señal. En el caso de SW, los analitos se concentran previamente en un área muy pequeña. Sin embargo, la concentración es heterogénea e incontrolable, para dar como resultado una eficiencia de muestreo estadísticamente baja y una mala precisión de análisis cuantitativo [41]. En general, los sustratos para deposición de la muestra pueden variar considerablemente, ya sea por una distinta composición, geometría, tratamientos adicionales o estructura. En este sentido, también vale la pena mencionar que existen algunas variantes como son las membranas de intercambio iónico [42],[43], las resinas [37] y los filtros de papel absorbentes [4],[44] utilizadas también en el análisis de líquidos mediante LIBS.

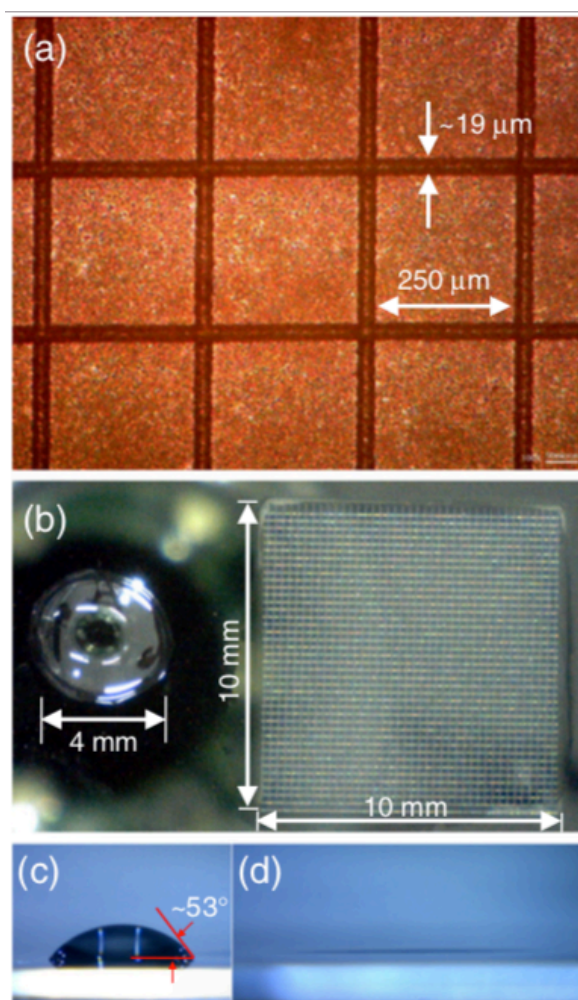


Figura 9. a) Imagen microscópica de la superficie LPSW. b) Vista superior y (c y d) lateral de gotas de agua en superficies SW y LPSW [41].

Evaporación de líquidos levitados

Otra manera de disponer de pequeñas muestras líquidas es a través de la levitación de gotas en aire (u otra atmósfera). En el caso de gotas de agua en aire, el agua se evapora en un lapso que depende principalmente de su tamaño, mientras las trazas de analitos se mantienen en la gota o aerosol remanente debido a sus altos valores de presión de vapor. Esta disminución en el volumen de líquido reduce los problemas descritos anteriormente y permite una mejor ablación de las trazas contenidas y, por lo tanto, se puede obtener una mejor señal LIBS. Las partículas residuales se sitúan en el volumen focal del sistema de ablación de LIBS. Esto se puede realizar mediante campos eléctricos, magnéticos u ópticos externos, o mediante fuerzas mecánicas de no-contacto como las fuerzas acústicas y aerodinámicas.

S. Jarvinen et *al.*, reportaron la adición de NaCl a una solución líquida e inyectaron micro-gotas individuales cargadas en una trampa de levitación por Balance Electrodinámico (EDB por sus siglas en inglés) [3]. De acuerdo con las condiciones de presión, temperatura y de su tamaño inicial, la gota tarda cierto tiempo en secarse. Posterior al proceso de evaporación permanece en la trampa EDB una partícula de NaCl, en la que los analitos están presentes como impurezas. Controlando la concentración inicial de NaCl en la solución se controla el tamaño de la partícula seca con diámetros entre 1–20 μm . Los autores levitaron gotas de $\sim 74 \mu\text{m}$ de diámetro inicial (d_i), que tardaban ~ 10 s en convertirse en un aerosol sólido de 7 μm de diámetro. Con estas condiciones se reportaron LODs de 60, 60 y 50 ppb para Ni, Pb y Zn. La intensidad del campo eléctrico utilizado para la levitación EDB debe modularse dinámicamente en función del volumen de la gota, para controlar su posición [3].

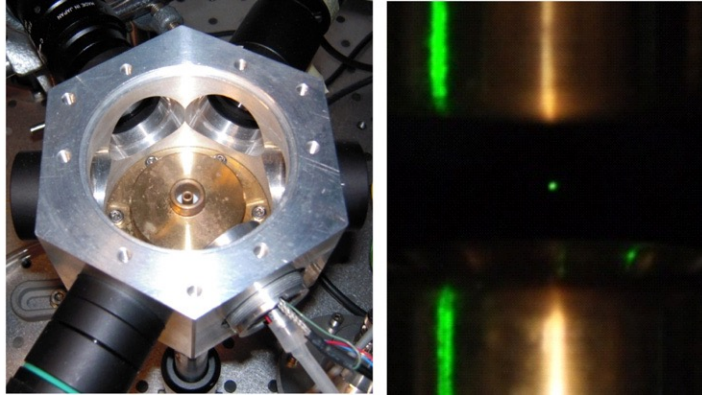


Figura 10. Izq: Cámara de medición para EDB-LIBS sin placa superior.
Derecha: Partícula atrapada levitando entre electrodos EDB [3].

2.4 ANTECEDENTES DE LA METODOLOGÍA LIBS CON LEVITACIÓN ACÚSTICA (LIBS-Lev)

Además del uso de técnicas electrodinámicas, se ha reportado el uso de otras técnicas de levitación para preconcentrar las muestras líquidas previo al análisis de LIBS. Tal es el caso del trabajo reportado en la referencia [5], donde se dispone de la muestra al levitar acústicamente gotas de 750 μm de diámetro. En condiciones ambientales normales de presión y temperatura, las gotas se secaron parcialmente y fueron ablacionadas al disminuir a un diámetro de $\sim 250 \mu\text{m}$. El cociente de los diámetros inicial y final elevado al cubo es equivalente a la división del volumen inicial entre el volumen final (ecuación (1)). A este cociente le llamamos **factor de preconcentración (FP)**.

$$FP = \frac{V_i}{V_f} = \left(\frac{d_i}{d_f}\right)^3 \quad (1)$$

Se reportaron LODs de 0.2, 0.7, 1.0 y 2.0 ppm para Ba, Cd, Hg y Pb. Sin embargo, los autores mencionan que estos LODs pueden ser mejorados si se aumenta el FP. También es posible levantar muestras líquidas por medio de otros principios, como la levitación óptica, magnética o aerodinámica, sin embargo, no aparecen en literatura científica trabajos donde se utilicen en conjunto con la técnica de LIBS.

De acuerdo con los trabajos revisados en este capítulo el mejor desempeño de LIBS en el análisis de muestras líquidas, en términos de LODs para la detección de metales pesados, se obtiene al utilizar técnicas de preconcentración. La preconcentración por extracción presenta los mejores resultados, sin embargo, es necesario el uso de disolventes o resinas y preparación de la muestra en el proceso, lo que dificulta su uso para análisis *in situ*. Por otro lado, los métodos de preconcentración por evaporación sobre sustratos generalmente presentan el problema de la interferencia de la emisión de interés con la emisión del material del sustrato, así como la heterogeneidad en la distribución de los analitos sobre el sustrato. En contraste, la levitación acústica y su combinación con LIBS (LIBS-Lev) permite preconcentrar los analitos en el volumen de muestra líquida de manera simple y eficiente, y presenta ventajas adicionales como el uso de pulsos de baja energía, nula preparación de la muestra, homogeneidad de la distribución de los analitos en el proceso de preconcentración, señal libre de interferencia espectral debido al uso de sustratos, entre otras. En el siguiente capítulo, se describe a detalle el método.

En todos los estudios mencionados en este capítulo se reportó que es importante realizar una optimización en cuanto al retraso entre disparo del pulso láser de ablación y la adquisición de señal, así como el periodo de adquisición. A continuación, en la Tabla 7 se muestran los valores usados, por cada referencia, para estos parámetros y otros datos experimentales importantes.

Tabla 7. Resumen de las características experimentales de LIBS y resultados de los trabajos mencionados.

| | Ref | Energía de Pulso [mJ] | λ [nm] | pulsos/espectro espectros/medición | Δt_{delay} [μs] | Δt_{width} [μs] | Espectrómetro | Analitos | LOD | | | | |
|--------------------------|------------------------|--|----------------|-------------------------------------|---|---|--|---|--|---|--------------------|--|-----------|
| Ablación superficial | [27] a) b) c) | 40 y 135 (DP) separados por 30 μs 220 | 1064 | 50 300 25 | 1 | 2 1 2 | Monocromador McPherson, Acton, IPDA Princeton I. Espectrografo de Triax Series ICCD Andor | Na | N/A | | | | |
| | [28] | 150 | | 1064 | | 50 / 3 | 4 | | | 10 | Echelle - ICCD. | Cd, Pb | 68, 4 ppm |
| | [29] | 30 y 100 (DP) separados por | | 3 μs 10 μs | | 532 | 1000 / 5 | | | 5 | 40 | Echelle (LLA, Model ESA3000) ICCD | B, Li |
| | [30] | 6.69 | 532 | 500 | 0.25 | 700 | Andor, Shamrock 500i, con ICCD Andor, iStar | In | 10.8ppm | | | | |
| | [31] | 35 | 1064 | 100 | 1 | 2000 | Avantes, Nethlans con CCD | Cr, Na | 28.9, 1 mg/L | | | | |
| | Cambio de Fase | [32] | 100 | 1064 | 40 | 0.5 1 8 15 | 15 20 | Acton Research, SpectraPro-2500i. ICCD Princeton Instruments, PI-MAX 1024 \times 1024 | Cd, Cr, Fe, Mg Cu Hg Pb | 1.4, 1.4, 1.3, 0.3, 2.3 mg/L 3.7, 1.3 mg/L | | | |
| [33] a) b) | | 65 mJ para single y DP (separados por 50 ns) 35 mJ para single y DP (separados por 50 ns) | 532 | 20 / 5 | 1.75 | 6.75, 8.75 7, 10 para single y DP | Andor Mechelle 5000 con Andor iStar ICCD Andor | Ba, Ca, Mg, Sr Al, Ba, Mg, Sr | 0.7, 0.6, 0.3, 1 ppm 3, 1, 1, 1 pg/90pL | | | | |
| [34], [35] | | 180 130 | | | | 1064 | 3 | 1.3 | 1000 | AVS-Rackmount-USB2 / AvaSpec-2048-SPU | Cr, Cu, Mn, Ni, Zn | 50, 54, 301, 189, 21 ppb 41, 23, 49 107, 18 ppb | |
| [36] | 120 | 1064 | 5 / 15 | 0.5 | 2000 | HR2000 + Ocean Optics | Cd | 3.6 $\mu\text{g/L}$ | | | | | |
| Extracción | [39] | 50 | 1064 | 80 | 1.5 | | AVS-DESKTOP-USB2, Avantes con CCD | Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn | 3.1, 12.2, 4.8, 34.3 32.6 y 36.1 $\mu\text{g/L}$ | | | | |
| | [40] a) b) | 200 | | 16 / 5 20 | 0.75, 1.75, 1, 2 | 500, 500, 750, 500 | Mechelle 5000, Andor ICCD iStar DH734, Andor Inc. | Cd, Cu, Mn, Pb | 158, 2.6, 6.6, 96 pg/ μl | | | | |
| | [41] | 40 | 1064 | 152 / 24 | 0.5 | 1050 | CCD con rango de 190–800 nm y resolución \sim 0.1nm. | K II | 0.60 ppm | | | | |
| | [4] | 10 | 532 | 1000 | 1 | 5 | Czerny–Turner (DM-500i, Dongwoo Optron, ICCD, Andor Technology, iStar | Cr, Pb | 18, 75 ppb | | | | |
| Evaporación en sustratos | a)[21] b) [3] | 14 | 355 | 400 30 | 0.4 7, 2.5, 3 | 0.4 16, 9, 9 | Czerny–Turner (250is, Bruker Corp.) ICCD (4 Quik E, Stanford C. O. Inc.) | Pb, Zn Ni, Pb, Zn | 0.1, 0.3 ppm 60, 60, 50 ppb | | | | |
| | [5] | 30 | | 532 | 1 / 5 | 0.4 | 10 | SpectraPro-2500i, Action Research. ICCD (PI-MAX, P.I.) | Ba, Cd, Hg, Pb | 0.2, 0.7, 1.0, 2.0 ppm | | | |
| | Levitación | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |

Capítulo 3

Montaje experimental

3.1 EQUIPO Y MATERIAL

El arreglo experimental LIBS-Lev se ha implementado en el Laboratorio de Óptica Aplicada (LOA) del ICF-UNAM a partir de 2017 y se utiliza como punto de referencia en el trabajo de optimización de este trabajo de tesis. La tabla 8 enlista el equipo utilizado para el montaje experimental del sistema de referencia y el equipo requerido para este trabajo de optimización (letras de descripción en verde). El espectrómetro utilizado {L} posee un controlador temporal integrado. En caso de utilizar otros espectrómetros que no cuenten con esta característica, es necesario utilizar un Generador de retraso de pulsos externo {M} (marca en amarillo) para controlar los retrasos entre el disparo del pulso láser y tiempo de adquisición. En adelante en esta tesis, al referirse a cualquier elemento de estas listas se usará la letra que lo describe encerrada entre llaves.

Las muestras líquidas analizadas cuantitativamente fueron realizadas a partir de una sal tetrahidratada de Pb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) con una pureza $>99.999\%$ (código de producto 203580-10G, Sigma Aldrich), disuelta en agua de alta pureza (CASNR 7732-18-5). A partir de una solución madre con concentración de 150 ppm, se hicieron diluciones para obtener muestras con 50, 100, 200 y 500 ppb.

Tabla 8. Equipo utilizado en LIBS-Lev y su modo de empleo o uso.

| # | Nombre | Marca y Código | Descripción | Modo de empleo o Uso |
|----|---------------------------------------|---|---|---|
| A | Láser de ablación | Continuum Surelite III | 532nm, E=30mJ, Tpulso=10ns, | Se enfoca el pulso laser para ablacionar la muestra. |
| B | Laser guía | | Láser CW. 514nm | Permite observar la posición de la gota en el plano XY |
| C | Laser de secado | Wavespectrum | Láser CW-IR 1470 nm | Acelera la evaporación de la gota. |
| D | Espejos Laser-line | Thorlabs: NB1-K13 | 532 nm: R > 98.0% | Alineación de los láseres de ablación y guía |
| E | Espejo | Sin marca 500B1 | 1550 nm: R > 97.0% | Alineación de láser de secado |
| F | Lente Acromática | Thorlabs: AC254-100-A-ML | f= 100 mm, spot~20µm, D=1" | Enfoque del láser de para ablación |
| G | Lente plano convexa | Thorlabs: LA-4464-ML | f= 60 mm, D= 2" | Colección de luz del plasma |
| H | Ventana de Cuña | Thorlabs: WW41050 | D= 25.4mm, UVFS, T>93% | Co-alineación de láseres de ablación y guía. |
| I | Iris Estándar | Thorlabs: ID25/M | D= 0-25mm | Control de la energía de ablación. |
| J | Medidor de potencia óptica | COHERENT: PM10 | Detector de termopila (10 mW – 10 W). Rango espectral: 150 nm – 11 µm | Monitoreo de la potencia del laser de ablación. |
| K | Fibra óptica | Andor: SR-OPT-8024 | 19 fibras con diámetro de 200 µm optimizadas para UV-VIS. | Colección de luz del plasma. |
| L | Espectrómetro Andor | SR-500i-C | Resolución: ≥0.01 nm/pixel | Dispersión de la luz. Información espectroscopica. |
| M | Generador de Retrasos | SEPRADEL:DG-3O11-17 | Rango:200µm Paso: 0.1 µm | Activa el láser de ablación y el espectrómetro con pulsos TTL. (uso condicionado al espectrómetro) |
| N | Transductor Piezoeléctrico /reflector | Langevin | 300V, 43.86 kHz, 300mA | Generan el potencial acústico que levita la muestra |
| N | Placas y Postes | Thorlabs LCP01, ER6-P4 | | Estructura para montar el transductor y el reflector |
| O | Generador de gotas | Fabricado en el taller mecánico del ICF, UNAM | Programado por Aaron Díaz [45], basado en la ref.[46] | Deposita gotas con un piezoeléctrico. |
| P | Monturas traslacionales | Melles Griot / COHERENT | 50 hilos/in | Control de la posición de la muestra. |
| Q1 | Camara de acrílico | N/A | Prisma rectangular con paredes de acrílico. | Conservación de atmósfera. Prevención de corrientes de aire. |
| Q2 | Ventanas de vacío | Thorlabs: VPW42-A | D= 1.5", R≤0.5% (360-680nm) | Transmisión de luz superior al acrílico. |
| R | Bomba de Vacío | PFEIFFER: UNO1.5 PKD10704A/E108 | Free Air Displacement = 2.1 m³/h = 35 dm³/min | Extracción de aire, para posterior suministro de argón. |
| S | Tanque de Gas | | | El suministro de argón como gas atenuador ambiente mejora la señal de LIBS |
| T | Cámara de Monitoreo | Canon: EOS Rebel T3i | Lente macro, 3.42 µm/pixel | Monitoreo de la posición de la gota en el plano YZ |
| U | Luz LED | | | Monitoreo de la posición de la gota en el plano YZ |
| V | Pantalla | Hoja de papel | Impresión de diana de tiro. | Monitoreo de la posición de la gota en el plano XY |
| W | Computadora | | | Colección y análisis de datos |

3.2 ARREGLO EXPERIMENTAL

La Figura 11 muestra el esquema experimental general que se describe a continuación. Se ajusta un camino óptico para el láser de ablación {A} con dos espejos {D} y una lente acromática {F} que enfoca el pulso en el punto de ablación. Una ventana de cuña {H} refleja un porcentaje de la luz a un medidor de potencia óptica {J} para monitorear la energía del pulso láser.

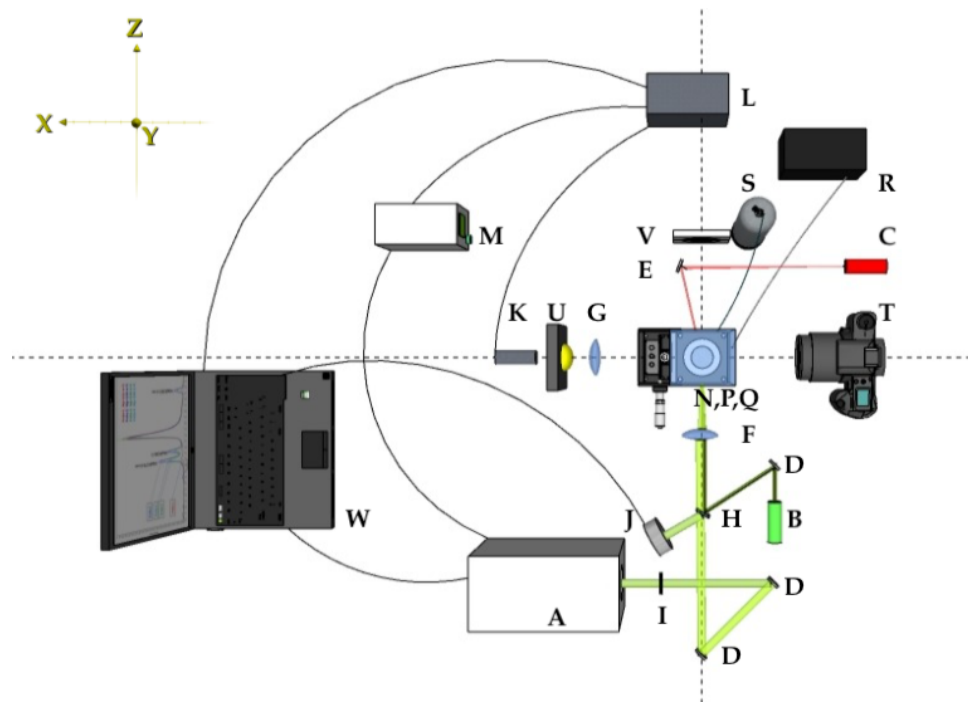


Figura 11. Representación del montaje experimental de la técnica LIBS-Lev. <https://youtu.be/8ZkPtZ1OLw4>

El levitador en conjunto se arma con 2 placas LCP01 de Thorlabs y 4 postes ER6-P4, montando el transductor piezoeléctrico en una de ellas y el reflector en la otra. Las placas están contrapuestas y sujetas a los postes {N}. El levitador se sitúa sobre un sistema de placas

traslacionales $\{P\}$ para controlar la posición de la gota. Ésta se alinea al camino óptico del láser de ablación $(0, 0, Z)$ y a la posición de enfoque de $F(0, 0, 0)$. Las gotas de las muestras líquidas se introducen al sistema de levitación con un generador de gotas $\{O\}$ en demanda, descrito en las referencias [46],[45].

Para asegurar que la gota está en la posición de ablación $(0,0,0)$, se monta un láser guía $\{B\}$ de manera colineal al láser de ablación. La gota actúa como una lente que puede refractar la luz del láser guía, desviándolo del eje óptico, si no incide a la gota de forma normal a la superficie (figura 12). La luz transmitida se monitorea en una pantalla $\{V\}$, la cual tiene un punto de referencia marcado. Si la gota está centrada en el plano XY la luz del láser guía incidirá en la referencia de $\{V\}$, pero si la gota se desvía de la posición $(0,0,Z)$, también así lo hará la luz, en la misma dirección que la gota. Gracias a esto, con dicha luz se puede monitorear la posición de la gota en el plano XY , y esto permite corregir su posición.

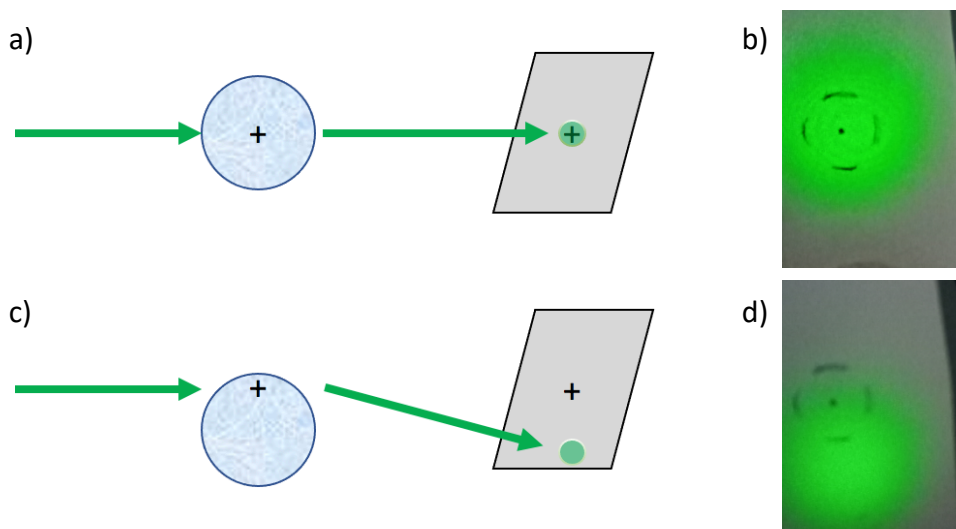


Figura 12. Diagramas ilustrativos (a, c) (no a escala) del sistema de monitoreo de posición en XY . Las flechas verdes representan la dirección del haz del láser guía, los círculos azules a la gota y el círculo verde a la luz del láser guía que incide en la pantalla. Fotografías (b, d) del monitoreo de posición en la pantalla. En a) y b) se muestra el caso donde la gota está centrada en el camino óptico del láser. En c) y d) se muestra el caso donde la gota está desviada hacia abajo.

La colección de luz del plasma se lleva a cabo hacia el eje positivo X. Se logra al formar una imagen del plasma en la entrada de una fibra óptica {K} con una lente planoconvexa {G}. La fibra está conectada al espectrómetro {L} y es controlado con una computadora {W} donde se guardan los espectros de LIBS. De las diversas emisiones de luz que provienen del punto de ablación, se requiere optimizar la colección de las emisiones atómicas, por lo cual, es importante discriminarlas temporalmente. La adquisición del espectrómetro inicia cierto intervalo t_{delay} después del disparo del láser, de manera que se registren las emisiones atómicas del plasma, y se evite la luz del láser y el BS, esto se ajusta internamente en el espectrómetro o con un generador de retrasos {M}.

En el sentido negativo del eje X, se coloca una cámara fotográfica {T} para registrar el diámetro inicial (d_i) y final (d_f) de las gotas. De frente a la cámara, un LED {U} se sitúa entre {G} y {K}, cerca de la distancia focal de {G}, para iluminar el fondo de la imagen y aumentar el contraste de la silueta de la gota. Este LED se monta en una pieza que puede cambiar de posición (en la dirección Y), de modo que mientras no está en uso permita el paso de la luz desde el plasma hasta la fibra óptica (en el eje +X).

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL LIBS-Lev

El procedimiento general de un experimento LIBS-Lev es relativamente sencillo. A grandes rasgos se inyecta una gota a la cavidad acústica para su levitación y se evapora parcialmente para preconcentrar las impurezas que contiene. Se ablucciona la gota remanente para inducir el plasma. Para el análisis químico se colecta la luz que emite el plasma y se descompone

espectralmente. El espectro experimental se compara con una base de datos para identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra. A continuación, se muestra el procedimiento experimental (ciclo de operación) para adquirir espectros con la metodología LIBS-Lev. La duración del ciclo de operación se define como periodo experimental. Para realizar experimentos de LIBS-Lev se sigue la siguiente metodología:

- 1.- Se deposita una gota ($\{O\}$) en la trampa acústica del levitador $\{N\}$.
- 2.- Se posiciona el LED $\{U\}$ en la línea de visión de la cámara $\{T\}$ para crear un contraste entre el fondo y la gota (Modo Uso).
- 3.- Se captura una fotografía de la gota para determinar su tamaño inicial ($\{T\}$).
- 4.- Opcionalmente, se puede analizar la estabilidad y el proceso de la evaporación de la gota.
- 5.- Al alcanzar el tamaño final deseado, se toma otra fotografía ($\{T\}$) de la gota.
- 6.- Se cambia la altura del LED $\{U\}$ a la posición de No uso, para que no interfiera con la colección de la luz del plasma.
- 7.- Se acciona el disparo del laser de ablación $\{A\}$ y la detección del espectrómetro $\{L\}$.
- 8.- Se guarda la información del espectrómetro.

(Los pasos marcados con verde corresponden a la sección de registro fotográfico en la figura 13).



Figura 13. Diagrama del ciclo de operación.

Análisis espectral

Identificación de especies

La información del espectrómetro es introducida a la interfaz gráfica AtomicSpectra [47], donde se correlaciona con una base de datos de emisión atómica del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST) [48] para la identificación de los componentes de la muestra.

Límite de Detección (LOD)

Para cada muestra, se selecciona una línea de emisión característica del analito, de intensidad relativa alta y que no interfiera con líneas de emisión de elementos del medio (aire, argón) o de la matriz (agua). Finalmente, se analiza la intensidad de los espectros obtenidos. La cuantificación de la señal se realiza a través de la integral de las curvas Lorentzianas ajustadas a la señal desde el nivel de fondo (offset). El proceso que cuantifica la señal es el siguiente:

1. Se adquieren los espectros de cinco experimentos para calcular un promedio por cada concentración.
2. Las líneas emitidas se ajustan a curvas de perfil Lorentziano [49] (figura 14) y se calcula la integral de la emisión para cuantificar su intensidad [50].
3. Se realiza una gráfica de los valores del promedio de la intensidad de emisión y la desviación estándar de los espectros de cada concentración.
4. Se determina una regresión lineal de los datos (curva de calibración).
5. Se calculan las intensidades del nivel de fondo y la desviación estándar.
6. Se calcula la intersección de la curva de calibración y una recta a la altura del nivel de fondo más tres veces la desviación estándar, y se determina la coordenada horizontal de esta intersección como el LOD (figura 26).

Se utilizaron gotas de $d_i = 1190 \pm 25 \mu\text{m}$ y $d_f = 121 \pm 9 \mu\text{m}$. Se registraron 5 espectros de cada una de las muestras (a distintas concentraciones) en el espectrómetro Andor SR-500i, controlado por la interfaz Andor Solis. La configuración de adquisición del espectrómetro se muestra en la tabla 9.

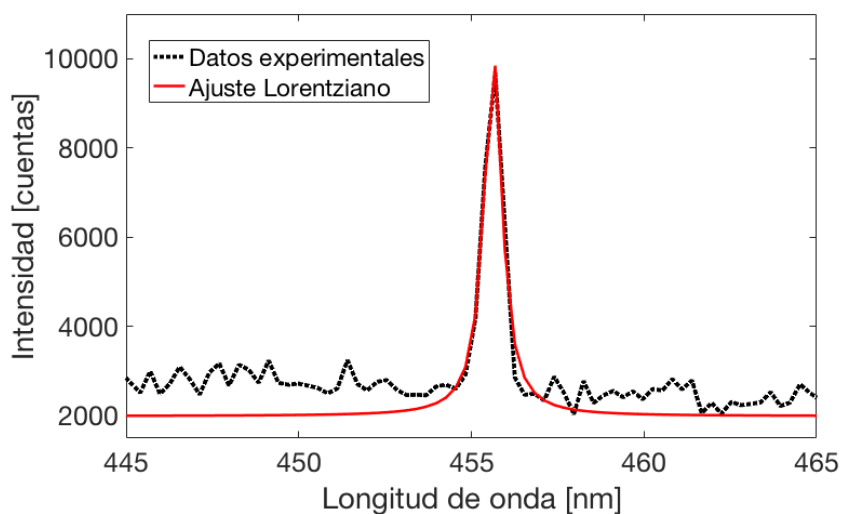


Figura 14. Comparación de la señal y curva Lorentziana de ajuste. En la gráfica se muestra una emisión de Ba II en 455.43 nm.

Tabla 9. Configuración de adquisición del espectrómetro.

| Especificación | Valor | Especificación | Valor | Especificación | Valor |
|----------------------|------------------|----------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------|
| Modo | Single | Triggering | Fast Ext | Readout Mode | FVB |
| Tiempo de exposición | 20 μs | Readout rate | 5 MHz | Giro horizontal | No |
| Intensificador | 4000 | Retraso t_{delay} | 1.5 μs | Ancho t_{width} | 2 μs |
| Trigger | Falling edge | Impedancia | 50 Ω | Threshold | 1.5 V |
| Insertion Delay | Ultrafast | | | | |

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se describe la metodología a seguir para mejorar la sensibilidad de LIBS-Lev reportada en las referencias [5] y [6]. Para esto, se estudian los parámetros principales de la metodología y se describe la implementación la instrumentación requerida para incrementar la sensibilidad y reproducibilidad del análisis químico. La optimización de la metodología LIBS-Lev se resume en la figura 15.

A grandes rasgos:

1. Se implementa un diodo láser al arreglo experimental para acelerar el proceso de evaporación de la gota y se caracteriza el tiempo de evaporación con respecto a la potencia del láser.
2. Se estudia el efecto del medio circundante en la señal del plasma generado (sustitución de aire por argón).
3. Se analiza el efecto de la energía del pulso de ablación en la señal espectral.
4. Se caracteriza la señal espectral en función del factor de preconcentración.
5. Se registran los resultados de los experimentos luego de la optimización de los parámetros mencionados y se compara con los resultados reportados en [5].

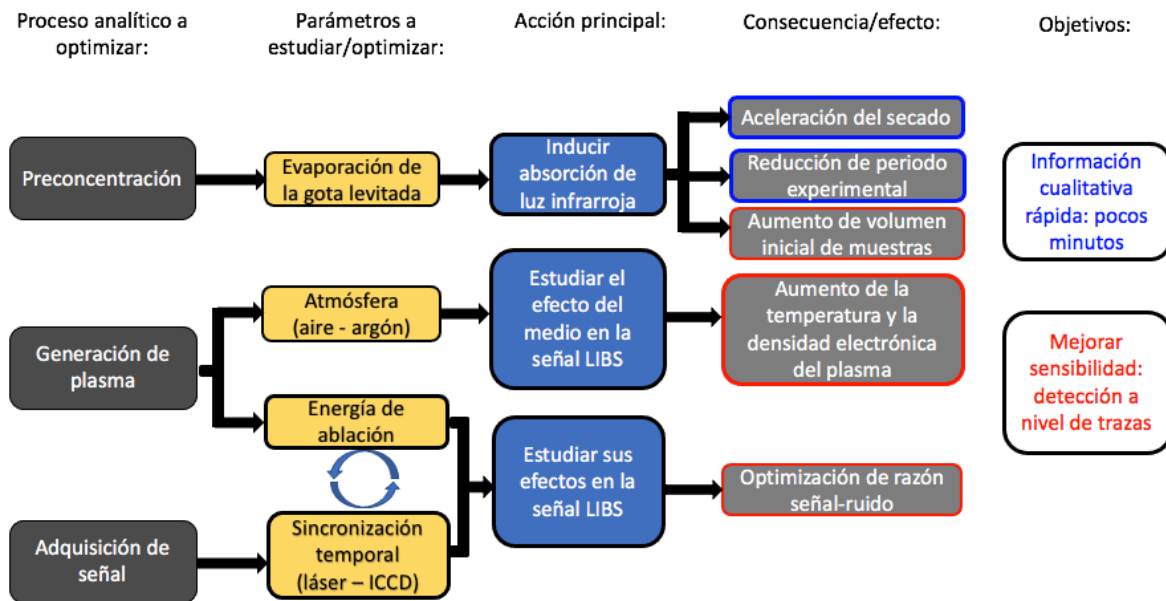


Figura 15. Esquema general de la metodología de optimización.

4.1 PRECONCENTRACIÓN

En la metodología LIBS-Lev se utiliza la preconcentración por evaporación (presentada previamente en la sección 2.3.3) [12]. Se levita acústicamente una gota de la muestra a analizar y se evapora de manera natural por medio de su difusión con el aire. La evaporación reduce el volumen de la gota, sin reducir la cantidad de analitos debido a la diferencia en la volatilidad de ellos y la del agua. Por lo anterior, la cantidad de analitos por volumen (concentración) aumenta. Finalmente, cuando la gota alcanza cierto volumen final (figura 18), se ablaciona para obtener la señal LIBS. Una de las hipótesis bajo las que trabaja LIBS-Lev es que el factor de preconcentración es directamente proporcional a la intensidad de la señal LIBS. El factor de preconcentración se puede aumentar al minimizar los volúmenes

finales de la gota previo a la ablación; y/o al depositar gotas con volúmenes iniciales mayores. Sin embargo, el uso de volúmenes mayores implica aumentar el tiempo de secado.

$$t_{\text{secado}} = \frac{R\rho_w d^2}{8DM_w \left(\frac{P_d}{T_d} - \frac{P}{T} \right)} \quad (2)$$

La ecuación (2) [7],[51] muestra que el tiempo de secado de una gota de agua depende explícitamente del diámetro inicial de la gota d , el coeficiente de difusión del ambiente D y la temperatura del ambiente T , donde R , M_w , ρ_w representan la constante molar de los gases, la masa molar del agua y su densidad, respectivamente. P_d , T_d , y P se refieren a la presión parcial de vapor y temperatura de la gota, y a la presión parcial de vapor del ambiente, respectivamente. Las tres variables anteriores están determinadas por la saturación de vapor de agua en el ambiente, y se pueden calcular a partir de la humedad relativa [52]. De acuerdo con la ecuación (2), una gota de 1 mm de diámetro inicial (d_i) se seca totalmente en aproximadamente 30 min a una temperatura ambiente de 23 °C y una humedad relativa (RH) de 53% [51]. El periodo experimental está constituido mayormente por la etapa de la evaporación de la gota, ya que las etapas de ablación, colección de luz y obtención de señal LIBS ocurren en escalas de tiempo menores a los milisegundos.

Como parte de la optimización de LIBS-Lev, se acelera la evaporación de las gotas para reducir el tiempo de análisis de las muestras. Para esto se agrega al arreglo experimental un diodo láser infrarrojo {C} (IR $\lambda=1470$ nm) de emisión continua (cw) dirigido al punto de ablación (0,0,0). El proceso de evaporación se acelera debido a que la radiación incidente aumenta la temperatura de la muestra [51]. Se utiliza esta longitud de onda porque coincide con un máximo local de absorción del agua en el rango infrarrojo (como se observa en la figura 16, graficada a partir de los datos de G. M. Hale y M. R. Querry [53]), además de que

los diodos láseres se caracterizan por ser más simples y económicos respecto a otras tecnologías láser. Varios grupos de investigación han utilizado láseres IR para acelerar la evaporación de gotas de agua [54] (diámetro_{inicial} = 1 mm, Potencia utilizada = 105 W, tiempo_{secado} = 40 s), [55] ($d_i = 500 \mu\text{m}$, $I = 0.75\text{MW}/\text{m}^2$, $t_s = 8 \text{ s}$), [56] ($d_i = 240 \mu\text{m}$, $I = 240 \text{ W}/\text{cm}^2$, $t_s = 0.4 \text{ s}$), quienes, en su mayoría utilizan láseres de $\lambda=1064 \text{ nm}$ con potencias altas ($>100\text{W}$). En agua, la absorción de la luz del láser utilizado en esta tesis {C} es más eficiente que la luz de 1064 nm por más de un orden de magnitud, (Figura 16).

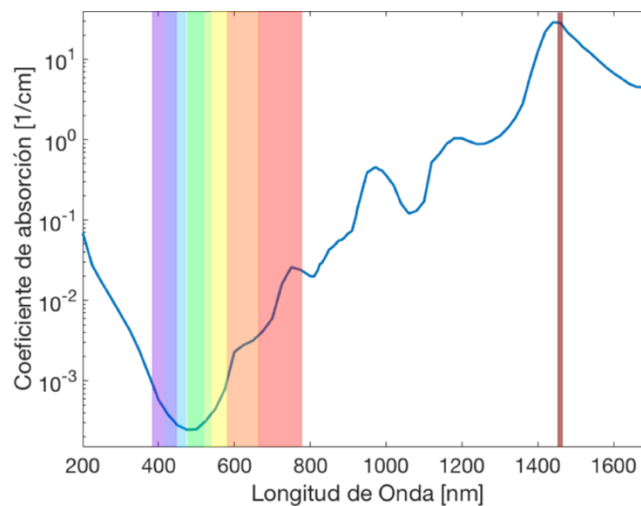


Figura 16. Espectro de absorción de radiación electromagnética del agua [53], con la representación del rango visible y la longitud de onda del láser IR {C} (1470nm).

La figura 17 muestra el proceso de secado de gotas levitadas y el efecto de la potencia del haz láser que incide en ellas. También se puede apreciar cómo, con el uso de pocos mW, la aceleración del proceso de evaporación reduce el ciclo de operación experimental incluso con gotas de diámetro inicial mayor que las utilizadas previamente en la referencia [5]. La potencia absorbida se calcula a partir de la diferencia entre la potencia del láser, detrás de la posición de la gota, medida sin muestra y la potencia medida después de depositar la gota. El

rango de potencias del haz IR utilizadas en el experimento mostrado en la figura 17 fue de 20 - 75 mW. Algunos investigadores como S. Varghese *et. al* [57], T.M. Yen *et. al* [58], entre otros, han analizado teórica y experimentalmente la interacción de la radiación electromagnética con gotas de agua; sin embargo, el término correspondiente no se ha agregado a la expresión para calcular el tiempo de secado utilizada y se encuentra fuera del alcance de este trabajo de tesis. De la misma manera, es importante resaltar que dicha ecuación (2) tampoco considera los efectos del potencial acústico del levitador en el tiempo de secado, por lo cual la curva teórica no se ajusta exactamente a la curva experimental bajo las mismas condiciones atmosféricas.

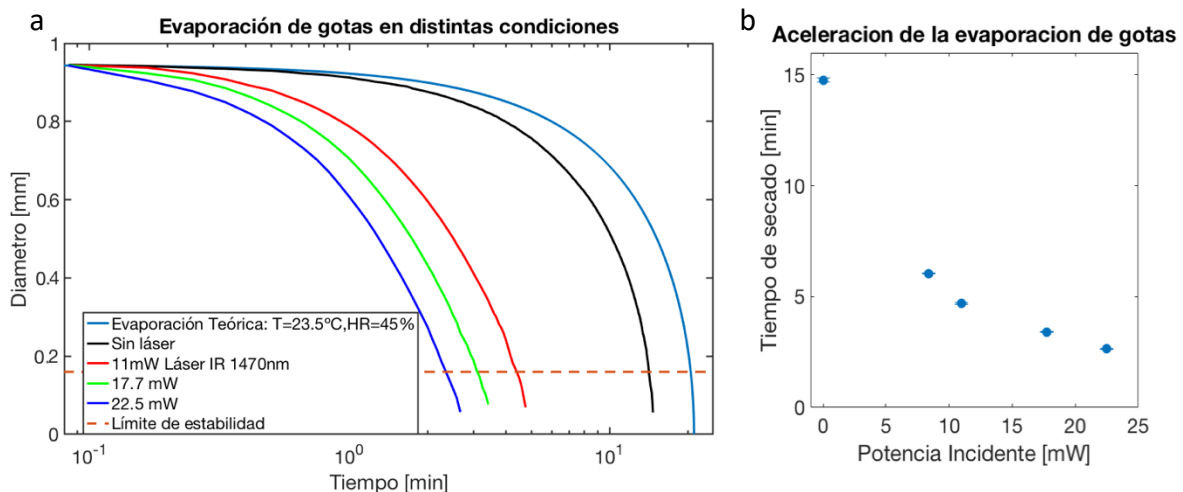


Figura 17. a) Los procesos de evaporación de gotas ($d_i \sim 950\mu\text{m}$) al absorber distintas potencias del diodo láser IR 1470 nm {C} y b) la aceleración de la evaporación en función de esta potencia absorbida.

Por otra parte, al analizar la desviación estándar de la posición de las gotas durante su proceso de secado se observa un decremento de su estabilidad espacial a partir de diámetros menores a los $200\mu\text{m}$, con un cambio drástico en diámetros menores a $150\mu\text{m}$ (figura 18). Esta inestabilidad se atribuye a que la presión del potencial acústico estático es demasiado intensa

cuando las gotas alcanzan un tamaño crítico y se rompe el equilibrio de fuerzas responsable de la levitación. Debido a que la inestabilidad de las gotas compromete la reproducibilidad de los espectros, se establece el límite de estabilidad en 160 μm , diámetro sugerido para realizar la ablación.

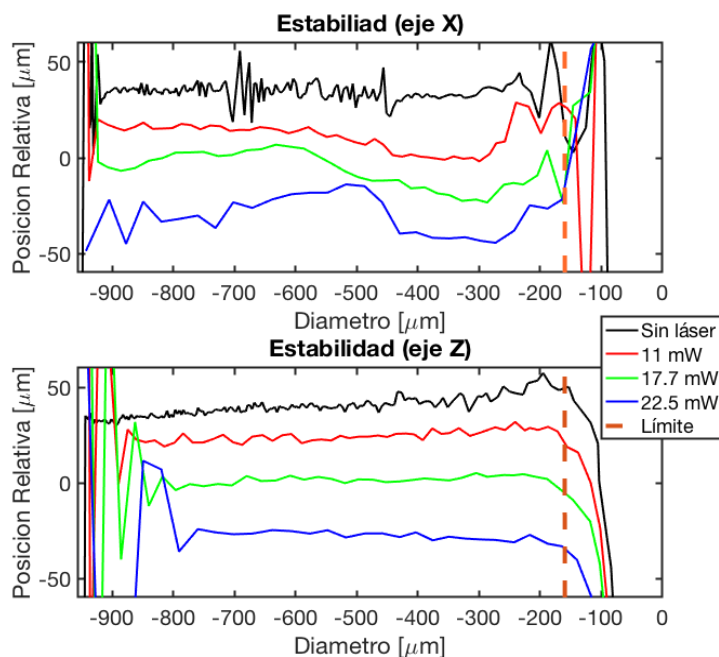


Figura 18. Gráficas de las posiciones relativas de gotas con y sin láser IR. Los datos de posición se tomaron cada 5 s durante la evaporación de las gotas mostradas. La curva negra aparenta mayor variación dado que, por tardar más en evaporarse, contiene un mayor número de datos.

En la figura 19 se muestra la intensidad de la señal LIBS con respecto al factor de preconcentración de muestras de Pb disuelto en agua a una concentración de 5 ppm. Para obtener la gráfica de esta figura, se calculó la intensidad de las emisiones de Pb I en 405.78 nm a partir del promedio de las integrales de curvas Lorentzianas ajustadas a los espectros experimentales. A medida que el volumen disminuye, tanto por la inestabilidad mencionada como por la capacidad de visualización, aumenta la incertidumbre en la determinación del

tamaño de la gota al momento de la ablación, lo que puede asociarse al aumento de la desviación estándar de esta figura conforme aumenta el FP. A partir de la tendencia que se muestra en la Figura 19, podemos validar la hipótesis y concluir que la señal LIBS es proporcional al factor de preconcentración y, por tanto, la sensibilidad de la metodología LIBS-Lev aumenta considerablemente al incrementar el factor de preconcentración. Por ejemplo, la señal LIBS de la ablación de una gota con $d_i=1,242.6 \pm 30 \mu\text{m}$ y $d_f=73.9 \pm 15 \mu\text{m}$ (FP ~ 5000) es típicamente 6.2 veces mayor que la de una gota con el mismo d_i pero con $d_f=149.9 \pm 4 \mu\text{m}$ (FP ~ 600).

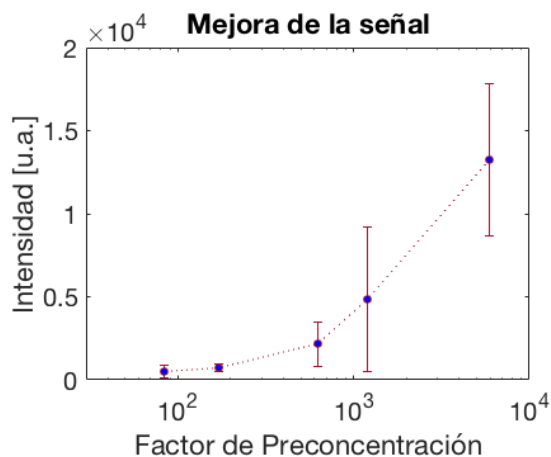


Figura 19. Intensidad de la emisión atómica de Pb (405.78 nm) en función de la preconcentración de las gotas.

4.2 EFECTOS DEL MEDIO EN LA SEÑAL LIBS

La interacción del plasma con su medio circundante puede influenciar significativamente en la información espectral recolectada, afectando directamente el análisis químico [59]. Diversos grupos de investigación han realizado estudios acerca de los efectos de los gases que rodean al plasma [60], [61], de los cuales se puede concluir que al estar rodeado de un

gas inerte, el plasma alcanza temperaturas mayores y se alarga su tiempo de vida [59], [62]. Lo anterior incrementa la intensidad de la señal LIBS [63]. Uno de los gases inertes más utilizados en la literatura de LIBS es el argón (Ar), por lo que se estudia el efecto de levitar y generar plasmas de las muestras líquidas levitadas en una atmósfera de argón. Para realizar el cambio del gas ambiente de aire a argón, el levitador acústico se sitúa dentro de una cámara hermética de acrílico {Q1} con ventanas de vidrio VPW42-A de la marca Thorlabs {Q2} (figura 20) que permiten la transmisión del pulso láser hacia la gota levitada en el interior de la cámara hermética y la transmisión de la luz del plasma hacia el sistema de colección de luz. La cámara de acrílico se cierra y, de ella se extrae el aire con una bomba de vacío {R} hasta una presión de ~ 0.001 atm. Posteriormente, aún con la bomba de extracción de aire encendida, se inyecta gas Ar por 30 s y se establece una presión de 1 atm dentro de la cámara de acrílico.

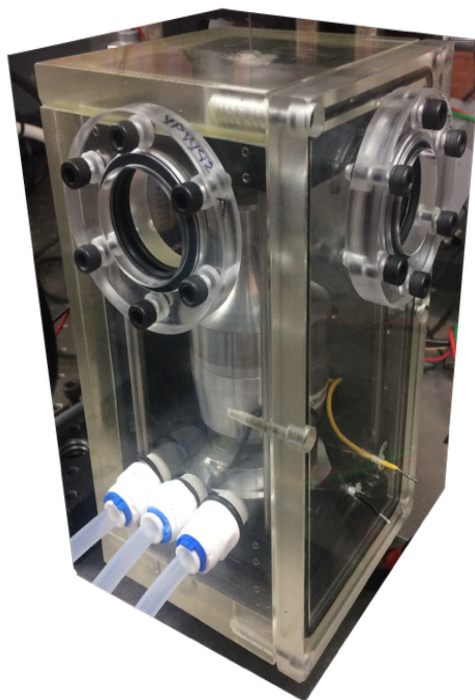


Figura 20. Cámara de acrílico para la sustitución de medio. Las conexiones se utilizan para la extracción de aire, el suministro del gas argón y la medición de la presión dentro de la cámara.

La velocidad de propagación (v_{prop}) de una onda está dada por la ecuación (3), donde λ y ν representan la longitud de onda y la frecuencia de oscilación, respectivamente. Además, la velocidad de propagación del sonido (v_s) depende del medio en el que se propaga. La ecuación (4) muestra que la velocidad del sonido aumenta si el gas o líquido es difícil de comprimir (K es el módulo de compresión de bulto), pero disminuye con la densidad de masa del medio a través del cual viaja el sonido [64].

$$v_{prop} = \lambda\nu \quad (3) \qquad v_s = \sqrt{K/\rho_0} \quad (4)$$

Dado que la frecuencia ultrasónica del levitador no se modifica, al cambiar de medio, la longitud de onda de la onda acústica es distinta. Como se explica más adelante en la sección 3.4.2, para que la levitación sea posible, el tamaño de la cavidad acústica se establece en función de la longitud de onda. Para levitar gotas, posteriormente a la sustitución del aire por Ar, es necesario ajustar la separación entre el transductor y el reflector del levitador. En el caso específico de este gas, se calculó la distancia de separación $h=19.6$ mm, de acuerdo con la velocidad de propagación del sonido en Ar (Tabla 10).

Tabla 10. Comparación de la propagación del sonido en dos medios distintos.

| gas | ρ : densidad [kg/m ³] | v_s : velocidad de propagación del sonido [m/s] | ν : frecuencia del levitador [kHz] | λ : longitud de onda [mm] | h : $5\lambda/1.83$ [mm] |
|-------|--|---|---|---|----------------------------------|
| Aire | 1.29 | 343 | 43.86 | 7.8 | 21.3 |
| Argón | 1.4 | 323.053 | | 7.3 | 19.9 |

La figura 21 muestra una comparación entre las señales LIBS, obtenidas de la misma solución acuosa con bario como analito, a partir de gotas levitadas en aire (espectro azul) y argón (espectro rojo). En la parte superior se muestran los espectros sintéticos de bario neutro (Ba I, en gris) y bario con un grado de ionización (Ba II, en negro), para mostrar la correspondencia de las emisiones más intensas de este elemento en esta región espectral. Los espectros sintéticos son señales creadas a partir de información teórica y experimental contenida en la base de datos del NIST [48]. Se calcula la intensidad de las emisiones con las integrales de curvas Lorentzianas ajustadas a los promedios de los espectros experimentales. En atmosfera de argón las señales de Ba en 455.43 nm, 493.29 nm y 553.44 nm incrementan, respecto a la señal en aire, en un factor de 3.23, 2.83 y 1.95, respectivamente.

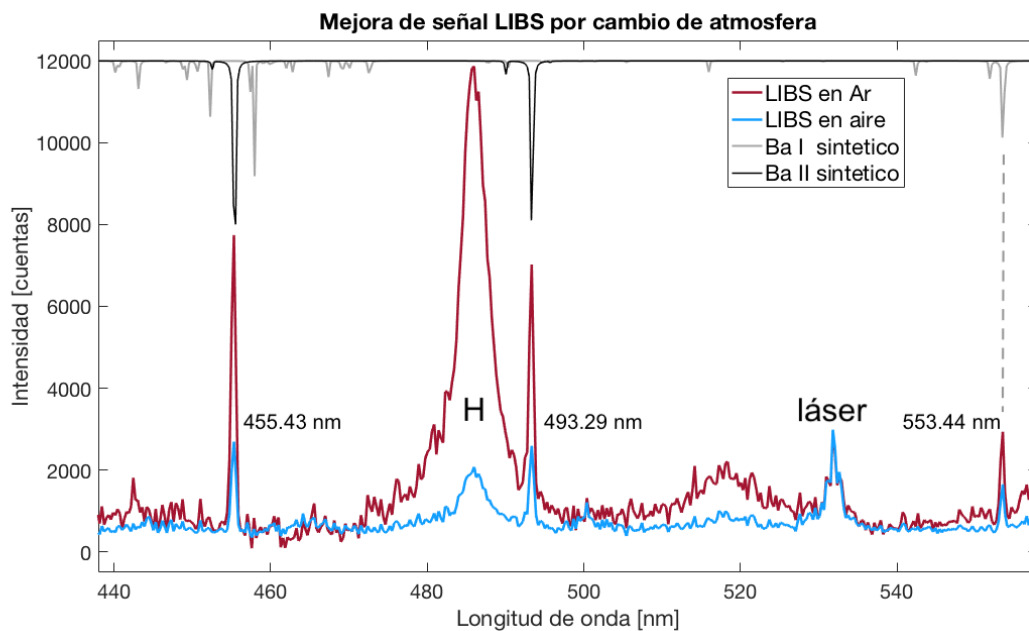


Figura 21. Comparación de la señal LIBS de 5 ablaciones de muestras con 5 ppm de Ba en aire y argón. Señales obtenidas con un espectrómetro portátil Avantes.

4.3 IMPLEMENTACIONES ADICIONALES

Además de la optimización de los parámetros discutidos en las secciones anteriores, se incluyó y caracterizó instrumentación adicional a la metodología LIBS-Lev desde la publicación de la referencia [5], como se describe a continuación.

Sistema de Deposición de Gotas

Se implementó a la metodología un sistema que deposita gotas en demanda, desarrollado en el LOA del ICF [45]. Este sistema se utiliza con el propósito de estandarizar los tamaños de las gotas utilizadas en LIBS-Lev y se ilustra en la figura 22. Consiste principalmente en un reservorio conectado a la cavidad del generador a través de una manguera (figura 22.b). Un pulso eléctrico se envía a un transductor piezoeléctrico situado en el generador, para deformarlo. Con dicha deformación se aumenta la presión en el generador, por lo que se obtiene una gota en la salida de la aguja, como se ejemplifica en la figura 23. Las gotas obtenidas por este sistema tienen un tamaño específico, con desviaciones menores al 2.6% del diámetro, según los valores del voltaje del pulso que se envía al piezoeléctrico y de la duración de dicho pulso. Lo anterior mejora la repetitividad del análisis realizado.

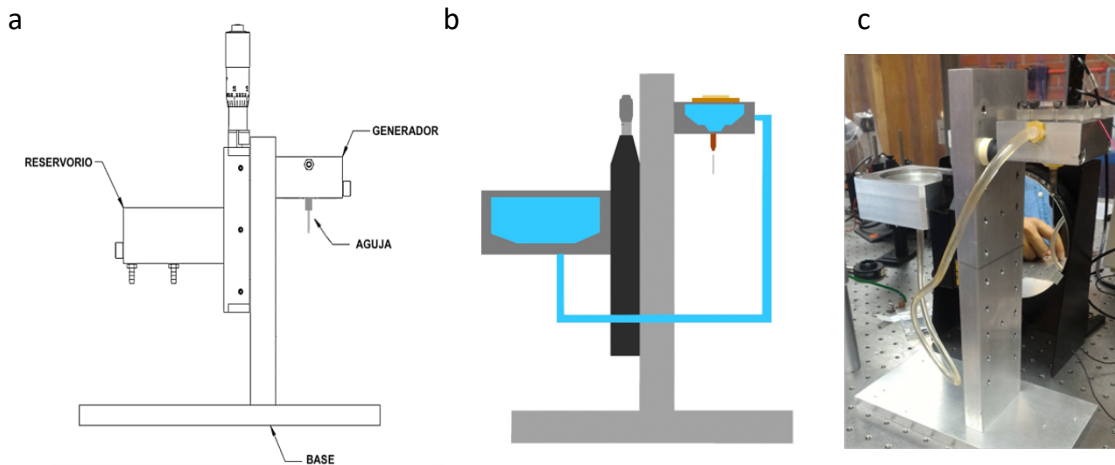


Figura 22. Diagramas (a, b) y fotografía (c) del sistema dispensador de gotas, y sus componentes principales.

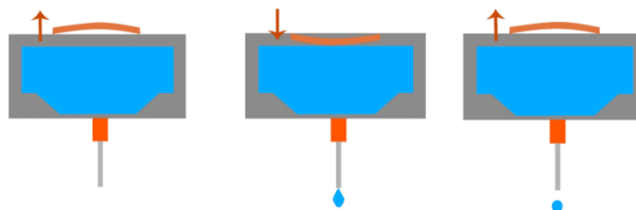


Figura 23. Principio del funcionamiento del generador de gotas.

Longitud de la cavidad resonante (levitador)

La separación h entre el transductor y el reflector que forman al levitador acústico, representa la longitud del tamaño de la cavidad y establece las condiciones de resonancia necesarias para generar la onda acústica estacionaria. En la referencia [65] se determinó, por medio de simulaciones numéricas, que la onda estacionaria se genera cuando h es múltiplo de $\lambda/1.83$, para el caso en que ambas superficies son cóncavas.

Para el trabajo realizado en la referencia [5], se calculó el tamaño de la cavidad acústica, dadas las características del levitador utilizado y se fabricó una pieza mecánica de acero con la altura adecuada para fijar la separación entre ambas piezas (figura 24).

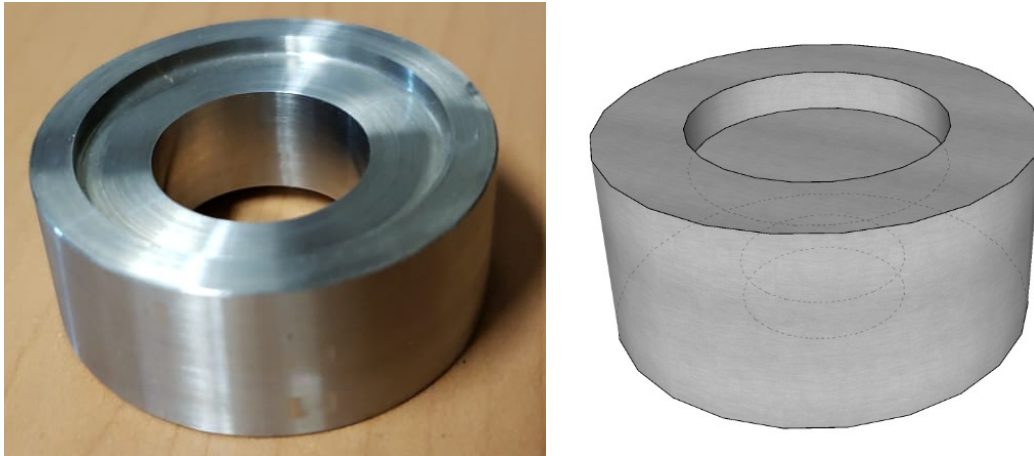


Figura 24. Pieza de separación entre transductor y reflector del levitador: a) Fotografía de la pieza. b) Diagrama de la pieza. Muestra los desbastes superior e inferior, los cuales tienen el tamaño específico para coincidir con el reflector y el transductor respectivamente.

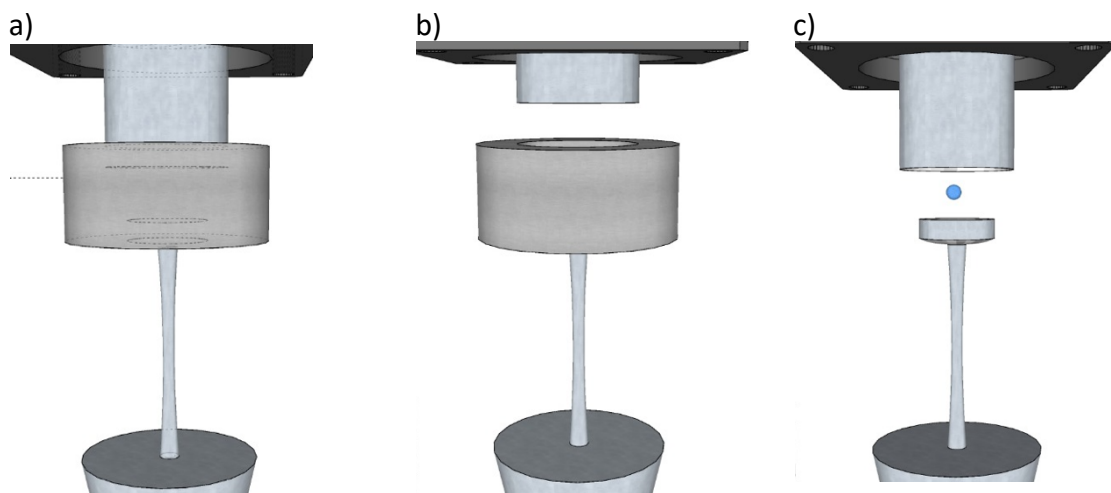


Figura 25. Diagrama de ajuste de separación: a) Se establece la posición del reflector al situar la pieza de acero entre éste y el transductor. b) Se desplaza una distancia conocida hacia arriba al reflector, y se retira la pieza de acero. c) Se desplaza la misma distancia del paso anterior hacia abajo al reflector, y queda en posición para levitar las gotas.

Antes de las implementaciones de este trabajo de tesis, la separación entre transductor y reflector se establecía al colocar la pieza de acero entre ellos, como se muestra en la figura 25. Esta forma de fijar la distancia de separación no es óptima, ya que el maquinado de la pieza y el desplazamiento del reflector introducen errores en h . El ajuste fino de dicha separación maximiza la amplitud de la presión acústica y mejora la estabilidad de la levitación de las gotas.

Actualmente, en el LOA se implementó la técnica de deflectometría Schlieren [66]. Esta técnica permite visualizar cambios en el índice de refracción de un área de prueba específica al coleccionar la luz que pasa por ella. En el caso de la levitación acústica, el potencial acústico del levitador genera un gradiente de presión, que conlleva al gradiente del índice de refracción del medio que permite observar la onda estacionaria dentro de la cavidad del levitador (figura 26). Utilizando la técnica Schlieren se ajustó la posición del reflector del levitador con mayor precisión, y se fijó donde la visualización muestra un potencial acústico más intenso (mayor contraste) [67]. La imagen de la izquierda muestra una condición no resonante, mientras la del centro muestra un campo acústico resonante de cuatro nodos y a la derecha se muestra un campo acústico resonante aún más intenso con tres nodos visibles.

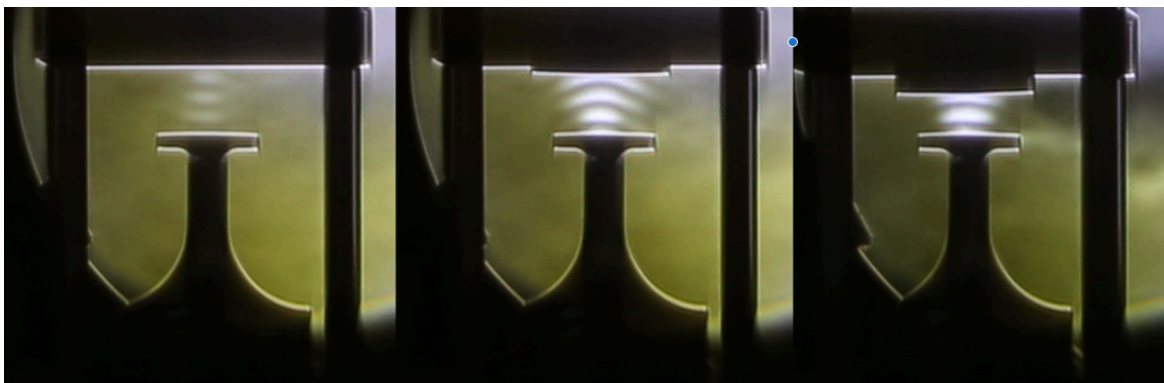


Figura 26. Fotografías Schlieren del potencial acústico del levitador, para mostrar el aumento de la intensidad del potencial acústico al ajustar la posición del reflector (arriba), para optimizar la condición de resonancia.

4.4 ANÁLISIS CUALITATIVO

A partir de la ablación de muestras con metales pesados (Ba, Pb), se obtuvieron espectros LIBS en las regiones con emisiones características de cada elemento. La figura 27 muestra la señal LIBS de promedios de cinco ablaciones de gotas de soluciones de agua con bario (izquierda) y plomo (derecha). En azul se muestran los espectros obtenidos con concentraciones mínimas que se midieron para cada solución. Además, se muestran (en rojo), espectros obtenidos con concentraciones mayores, esto con el fin de comparar cualitativamente la calidad de la señal. Las líneas espectrales de las transiciones electrónicas utilizadas son 455.69 nm y 405.78 nm, para Ba y Pb respectivamente. Estas señales son lo suficientemente claras para determinar la presencia de estas trazas en muestras líquidas.

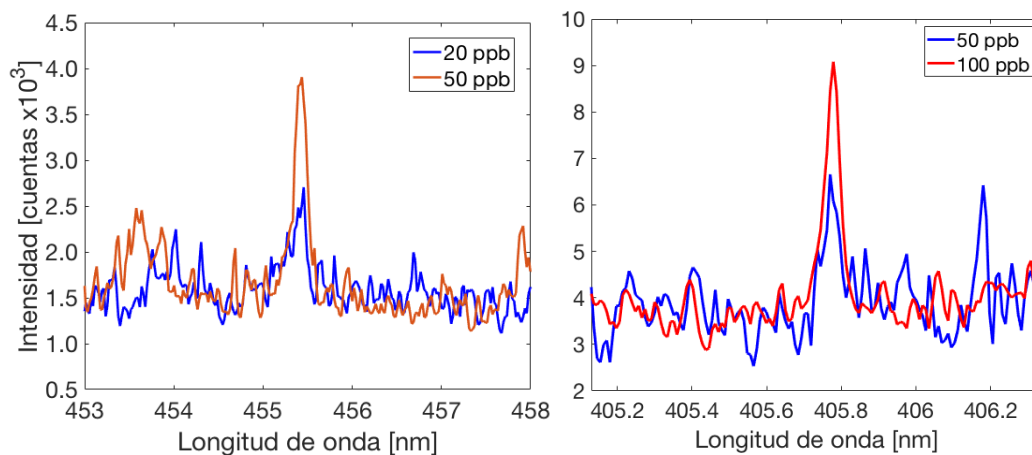


Figura 27. Espectros experimentales de LIBS de muestras líquidas con concentraciones a) de 20 y 50 ppb de Ba, y b) 50 y 100 ppb de Pb.

Señales obtenidas por el promedio de cinco ablaciones de gotas acústicamente levitadas por cada muestra y cada concentración de dichos metales. Las ablaciones se realizaron después de que las gotas se secaran parcialmente de diámetros $d_i \sim 1.2$ mm a $d_f \sim 120$ μ m.

4.5 ANÁLISIS CUANTITATIVO

Se realizó una curva de calibración a través del análisis de la intensidad de señal obtenida en los espectros de las muestras de con distintas concentraciones de Pb entre 50 y 500 ppb. La figura 28 muestra la tendencia de dicha curva de calibración de plomo (emisión en 405.78 nm). En los espectros, la intensidad media del fondo es 38.5 ± 12.2 a.u. Con esto, tomando en cuenta que en la literatura el LOD está relacionado con la intensidad a $3\sigma/S = 61.412$ que es la línea marcada en verde. La intersección de esta recta con la curva de calibración corresponde a la concentración de 14.923 ppb de Pb y representa el límite detectable bajo los parámetros y condiciones descritas. Este LOD es 100 veces más bajo que el reportado en la referencia [5] para el mismo analito.

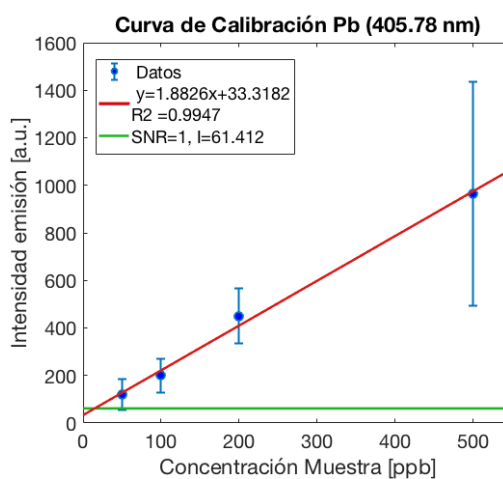


Figura 28. Curva de calibración de Pb.

Este resultado sugiere que la metodología LIBS-Lev ha mejorado su sensibilidad no sólo para Pb, sino también para otros metales pesados de interés toxicológico, en alrededor de 2 órdenes de magnitud. Estos resultados pueden postular a la metodología LIBS-Lev como

candidata para ser una técnica capaz de detectar metales pesados para determinar la calidad del agua para diversas aplicaciones, como el agua de uso y consumo humano, de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994 [1], de la cual, se muestran los límites permisibles de algunos metales en la Tabla 11.

Tabla 11. Límites permisibles de metales (concentración total) en el agua para uso y consumo humano.

| Elemento | Límite [mg/L] |
|-----------------|----------------------|
| Aluminio | 0.20 |
| Arsénico | 0.05* |
| Bario | 0.70 |
| Cadmio | 0.005 |
| Cromo total | 0.05 |
| Fierro | 0.30 |
| Manganeso | 0.15 |
| Mercurio | 0.001 |
| Plomo | 0.01 |

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo, se utilizó la metodología LIBS-Lev para la detección de solución Pb en soluciones líquidas. La sensibilidad de LIBS-Lev fue incrementada respecto a la reportada previamente en [5], debido a las implementaciones descritas en esta tesis. Se mejoró la reproducibilidad de los experimentos a través del uso de un inyector de gotas de tamaño monodisperso. Se implementó un láser infrarrojo para acelerar la evaporación de las gotas levitadas. El tiempo que toma llevar a cabo un experimento se redujo a menos de 3 min/gota para gotas de diámetros iniciales $d_i = 950 \mu\text{m}$, cuando éstas absorbieron 22.5 mW de luz de 1470 nm de longitud de onda. Esto permitió aumentar los tamaños de gota para obtener mayor factor de preconcentración sin comprometer la frecuencia de muestreo. La intensidad de la señal LIBS aumenta proporcionalmente al factor de preconcentración. Se implementó un sistema de sustitución de gas (una cámara de acrílico, tanque de gas argón y bomba de extracción) para estudiar los efectos de la atmósfera en la que se induce el plasma.

Los análisis cuantitativos de metales pesados en muestras líquidas de este trabajo de tesis se limitaron al análisis de plomo, debido a las restricciones de la contingencia sanitaria que abarcó la mayor parte del año 2020 y continúa vigente. Para este elemento (Pb), se obtuvo LOD de 14.9 ppb. Con este resultado se cumplió el objetivo de alcanzar LOD en el orden de los 10 ppb. Conocer estos rangos de detección, permite determinar si la metodología es apta para diversas aplicaciones, de acuerdo con los requerimientos específicos de cada una.

Por ejemplo: la norma NOM-001-ECOL-1996 [68] establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas nacionales los cuales son mayores al LOD obtenido en este trabajo; la norma NOM-127-SSA1-1994 [1] establece los límites para el agua de uso y consumo humano, que son comparables al LOD obtenido en este trabajo. Estos resultados sugieren que LIBS-Lev tiene el potencial de utilizarse en aplicaciones de análisis en línea. La ablación de microgotas requiere energías pequeñas, por lo que es posible utilizar láseres compactos. Esta metodología tiene el potencial de ser una herramienta rápida y confiable en el análisis de la calidad del agua.

Una característica del montaje experimental utilizado en este trabajo importante de considerar es que el reservorio de la muestra y el inyector de gotas deben limpiarse evitar la contaminación de las muestras posteriores y errores en el análisis cuantitativo. Como perspectivas a futuro se sugiere cambiar por un sistema donde cada muestra esté en contenedores específicos intercambiables o desechables.

Referencias

- [1] Diario Oficial de la Federación, “NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.,” *Última reforma publicada DOF 03-02-1995*, p. Pp.1-7, 1994.
- [2] S. A. Covarrubias and J. J. Peña Cabriales, “Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación,” *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 33, pp. 7–21, 2017, doi: 10.20937/RICA.2017.33.esp01.01.
- [3] S. T. Järvinen, S. Saari, J. Keskinen, and J. Toivonen, “Detection of Ni, Pb and Zn in water using electrodynamic single-particle levitation and laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 99, pp. 9–14, 2014, doi: 10.1016/j.sab.2014.06.007.
- [4] Y. Lee, S. W. Oh, and S. H. Hanb, “Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of heavy metal ions at the sub-parts per million level in Water,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, no. 12, pp. 1385–1396, 2012, doi: 10.1366/12-06639R.
- [5] V. Contreras, R. Valencia, J. Peralta, H. Sobral, M. A. Meneses-Nava, and H. Martínez, “Chemical elemental analysis of single acoustic-levitated water droplets by laser-induced breakdown spectroscopy,” *Opt. Lett.*, vol. 43, no. 10, p. 2260, 2018, doi: 10.1364/ol.43.002260.
- [6] J. C. Peralta, “Espectroscopia de rompimiento inducido por láser en gotas acústicamente levitadas,” Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2018.
- [7] S. Järvinen, *Single particle laser-induced breakdown spectroscopy for elemental analysis of water and bioaerosols*, no. 2016. 2016.
- [8] WHO, “8. Chemical Aspects,” in *Guidelines for Drinking-water Quality*, 2006, pp. 145–196.
- [9] E. K. Grasse, M. H. Torcasio, and A. W. Smith, “Teaching UV-Vis Spectroscopy with a 3D-Printable Smartphone Spectrophotometer,” *J. Chem. Educ.*, vol. 93, no. 1, pp. 146–151, 2016, doi: 10.1021/acs.jchemed.5b00654.
- [10] L. F. Capitán-Vallvey, N. López-Ruiz, A. Martínez-Olmos, M. M. Erenas, and A. J. Palma, “Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 899, pp. 23–56, 2015, doi: 10.1016/j.aca.2015.10.009.
- [11] P. M. V Raja and A. R. Barron, *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*, vol. 1. 2020.
- [12] IUPAC, “Compendium of Chemical Terminology Gold Book,” *Blackwell Sci. Publ.*, 2012, doi: 10.1007/978-3-662-44324-8_2019.
- [13] Thermo Elemental, “AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use?,” *A Thermo Electron buisness*. pp. 1–20, 2002.
- [14] D. Dirección General de Normas, “NMX-AA-046-1981 ANALISIS DE AGUA - DETERMINACION DE ARSENICO,” 1995, [Online]. Available: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-112-1995.pdf>.
- [15] D. O. de la Federación, “Norma mexicana NMX-AA-60-1978,” p. 7, 1992.
- [16] Centro de Calidad Ambiental, “NMX-AA-64-1981 ‘Análisis De Agua-Determinacion De Mercurio- Metodo Colorimetrico De La Ditizona,’” *D. Of. la*

- Fed.*, pp. 6–9, 1992, [Online]. Available: <http://legismex.mty.itesm.mx/normas/aa/aa061.pdf>.
- [17] Centro de Calidad Ambiental, “Norma Mexicana Nmx-Aa-57-1981 , Analisis de Agua - Determinacion de plomo - M. Colorimetrico De La Ditzona ”, pp. 6–12, 1992.
- [18] Centro de Calidad Ambiental, “Norma mexicana nmx-aa-78-1981, analisis de agua determinacion de zinc,” pp. 1–5, 2009.
- [19] NMX-AA-66-1981, “Norma Mexicana Nmx-Aa-66-1981 , "Analisis De Agua- Determinacion De Cobre- Metodo Clorimetrico De La Neocuproina ”,,” *D. Of. la Fed.*, pp. 1–6, 1992.
- [20] D. O. de la F. DOF, “NMX-AA-051-SCFI-2016. Análisis de agua . -Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales. Método De Prueba,” *Norma Mex.*, pp. 1–44, 2016, [Online]. Available: <http://www.economia-nmx.gob.mx/normas/nmx/2010/nmx-aa-051-scfi-2016.pdf>.
- [21] S. T. Järvinen, J. Saarela, and J. Toivonen, “Detection of zinc and lead in water using evaporative preconcentration and single-particle laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 86, pp. 55–59, 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.04.010.
- [22] S. N. Thakur *et al.*, “Laser induced breakdown spectroscopy,” in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, no. October, S. N. Thakur and J. P. Singh, Eds. Elsevier, 2007, p. 454.
- [23] N. Reinhard, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [24] F. F. Al-Adel, M. A. Dastageer, K. Gasmi, and M. A. Gondal, “Optimization of a laser induced breakdown spectroscopy method for the analysis of liquid samples,” *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 80, no. 5, pp. 767–770, 2013, doi: 10.1007/s10812-013-9839-8.
- [25] D. W. Hahn and N. Omenetto, “Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: Review of basic diagnostics and plasmaparticle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, no. 12, 2010, doi: 10.1366/000370210793561691.
- [26] V. Palleschi, “Laser-induced breakdown spectroscopy: principles of the technique and future trends,” *ChemTexts*, vol. 6, no. 2, pp. 1–16, 2020, doi: 10.1007/s40828-020-00114-x.
- [27] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, and E. B. Vadas, “Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 36, no. 2, pp. 277–284, 2004, doi: 10.1016/j.jpba.2004.06.004.
- [28] M. S. Cheri and S. H. Tavassoli, “Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy,” *Appl. Opt.*, vol. 50, no. 9, pp. 1227–1233, 2011, doi: 10.1364/AO.50.001227.
- [29] D. H. Lee, S. C. Han, T. H. Kim, and J. Il Yun, “Highly sensitive analysis of boron and lithium in aqueous solution using dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 24, pp. 9456–9461, 2011, doi: 10.1021/ac2021689.
- [30] M. Wall, Z. Sun, and Z. T. Alwahabi, “Quantitative detection of metallic traces in water-based liquids by microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy,”

- Opt. Express*, vol. 24, no. 2, p. 1507, 2016, doi: 10.1364/oe.24.001507.
- [31] D. C. Zhang *et al.*, “Simple method for liquid analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS),” *Opt. Express*, vol. 26, no. 14, p. 18794, 2018, doi: 10.1364/oe.26.018794.
- [32] H. Sobral, R. Sanginés, and A. Trujillo-Vázquez, “Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 78, pp. 62–66, 2012, doi: 10.1016/j.sab.2012.09.005.
- [33] E. M. Cahoon and J. R. Almirall, “Quantitative analysis of liquids from aerosols and microdrops using laser induced breakdown spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 5, pp. 2239–2244, 2012, doi: 10.1021/ac202834j.
- [34] M. A. Aguirre, H. Nikolova, M. Hidalgo, and A. Canals, “Hyphenation of single-drop microextraction with laser-induced breakdown spectrometry for trace analysis in liquid samples: A viability study,” *Anal. Methods*, vol. 7, no. 3, pp. 877–883, 2015, doi: 10.1039/c4ay02218a.
- [35] M. A. Aguirre, E. J. Selva, M. Hidalgo, and A. Canals, “Dispersive liquid-liquid microextraction for metals enrichment: A useful strategy for improving sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy in liquid samples analysis,” *Talanta*, vol. 131, pp. 348–353, 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2014.07.090.
- [36] H. Tian, L. Jiao, and D. Dong, “Rapid determination of trace cadmium in drinking water using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with chelating resin enrichment,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-46924-z.
- [37] P. Pohl, “Application of ion-exchange resins to the fractionation of metals in water,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 31–43, 2006, doi: 10.1016/j.trac.2005.04.020.
- [38] L. Fang *et al.*, “Detection of heavy metals in water samples by laser-induced breakdown spectroscopy combined with annular groove graphite flakes,” *Plasma Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, 2019, doi: 10.1088/2058-6272/aae7dc.
- [39] N. J. Zhao *et al.*, “On-line quantitative analysis of heavy metals in water based on laser-induced breakdown spectroscopy,” *Opt. Express*, vol. 27, no. 8, pp. 495–506, 2019, doi: 10.1364/OE.27.00A495.
- [40] N. Aras and Ş. Yalçın, “Development and validation of a laser-induced breakdown spectroscopic method for ultra-trace determination of Cu, Mn, Cd and Pb metals in aqueous droplets after drying,” *Talanta*, vol. 149, pp. 53–61, 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2015.11.031.
- [41] D. Bae, S. H. Nam, S. H. Han, J. Yoo, and Y. Lee, “Spreading a water droplet on the laser-patterned silicon wafer substrate for surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 113, pp. 70–78, 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.09.005.
- [42] C. R. Dockery, J. E. Pender, and S. R. Goode, “Speciation of chromium via laser-induced breakdown spectroscopy of ion exchange polymer membranes,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 59, no. 2, pp. 252–257, 2005, doi: 10.1366/0003702053085061.
- [43] N. E. Schmidt and S. R. Goode, “Analysis of aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy of ion exchange membranes,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 56, no. 3, pp. 370–374, 2002, doi: 10.1366/0003702021954746.
- [44] M. Bukhari, M. A. Awan, I. A. Qazi, and M. A. Baig, “Development of a method for the determination of chromium and cadmium in tannery wastewater using laser-

- induced breakdown spectroscopy,” *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 1, no. 1, 2012, doi: 10.1155/2012/823016.
- [45] L. A. Diaz Calleja, “Generador de gotas con distribución de tamaños mono–dispersa para sus aplicaciones en espectroscopia atómica de líquidos,” Universidad Politécnica del Estado de Morelos, 2018.
- [46] D. M. Harris, T. Liu, and J. W. M. Bush, “A low-cost, precise piezoelectric droplet-on-demand generator,” *Exp. Fluids*, vol. 56, no. 4, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1007/s00348-015-1950-6.
- [47] V. Contreras, “Double-Pulse and Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) on quantitative analysis,” Centro de Investigaciones en Óptica A.C., 2013.
- [48] A. Kramida, Y. Ralchenko, and J. Reader, “NIST Atomic Spectra Database,” *National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, USA.*, 2017. <https://www.nist.gov/>.
- [49] R. Lienert, S. Sharma, and D. Bates, “Reduction of Spectral Correlation in LIBS Data Using Lorentzian Fitting,” *42nd Lunar Planet. Sci. Conf.*, no. March, pp. 1–2, 2011, [Online]. Available: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2011LPI....42.2831L>.
- [50] A. Mohmoud El Sherbini and A. Aziz Saad Al Aamer, “Development of a Simple Software Program Used for Evaluation of Plasma Electron Density in LIBS Experiments via Spectral Line Shape Analysis,” *J. Signal Inf. Process.*, vol. 03, no. 04, pp. 502–515, 2012, doi: 10.4236/jsip.2012.34063.
- [51] V. Contreras, A. Díaz, S. Tan, and H. Martínez, “Laser induced breakdown spectroscopy on liquids assisted by acoustic levitation sampling: Towards on-line monitoring applications.,” *Opt. InfoBase Conf. Pap.*, vol. Part F123-, no. 1, pp. 5–6, 2018, doi: 10.1364/LAOP.2018.Tu3E.5.
- [52] W. C. Hinds, “Condensation and Evaporation,” in *Aerosol technology*, 2nd ed., 1999.
- [53] G. M. Hale and M. R. Querry, “Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- μ m Wavelength Region,” *Appl. Opt.*, vol. 12, no. 3, p. 555, 1973, doi: 10.1364/ao.12.000555.
- [54] T. E. Tracey and C. J. Brownell, “Laser heating and evaporation of a levitated water drop,” no. August, pp. 1–2, 2016.
- [55] A. Saha, S. Basu, C. Suryanarayana, and R. Kumar, “Experimental analysis of thermo-physical processes in acoustically levitated heated droplets,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 53, no. 25–26, pp. 5663–5674, 2010, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.08.016.
- [56] V. I. Bukatyi and V. A. Pogodaev, “EVAPORATION OF A WATER DROP BY IR RADIATION,” *Sov. Phys. J.*, vol. 13, no. 1, 1970, doi: 10.1007/BF00817239.
- [57] S. K. Varghese and S. Gangamma, “Evaporation of Water Droplets by Radiation: Effect of Absorbing Inclusions,” *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 95–105, 2007, doi: 10.4209/aaqr.2006.11.0028.
- [58] T. M. Yen, X. Fu, T. Wei, R. U. Nayak, Y. Shi, and Y. H. Lo, “Reversing Coffee-Ring Effect by Laser-Induced Differential Evaporation,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-20581-0.
- [59] M. Dong, X. Mao, J. J. Gonzalez, J. Lu, and R. E. Russo, “Time-resolved LIBS of atomic and molecular carbon from coal in air, argon and helium,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 27, no. 12, pp. 2066–2075, 2012, doi: 10.1039/c2ja30222e.

- [60] W. Sdorra and K. Niemax, “Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes,” *Mikrochim. Acta*, vol. 107, no. 3–6, pp. 319–327, 1992, doi: 10.1007/BF01244487.
- [61] J. G. Son, S. C. Choi, M. K. Oh, H. Kang, H. Suk, and Y. Lee, “Application of pulsed buffer gas jets for the signal enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, no. 11, pp. 1289–1297, 2010, doi: 10.1366/000370210793334963.
- [62] C. A. Henry, P. K. Diwakar, and D. W. Hahn, “Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 12, pp. 1390–1398, 2007, doi: 10.1016/j.sab.2007.10.002.
- [63] J. G. Son, Y. Lee, and D. K. Ko, “Signal enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy by applying synchronized buffer gas pulses,” *Appl. Phys. Express*, vol. 11, no. 10, 2018, doi: 10.7567/APEX.11.102401.
- [64] A. I. Vistnes, *Physics of Oscillations and Waves*. Springer Nature Switzerland AG, 2016.
- [65] R. A. Valencia Murillo, “Sistema de levitación ultrasónica para análisis espectroscópico de muestras líquidas,” Centro de Investigaciones en Optica, A.C., 2017.
- [66] A. W. Gena, C. Voelker, and G. S. Settles, “Qualitative and quantitative schlieren optical measurement of the human thermal plume,” *Indoor Air*, vol. 30, no. 4, pp. 757–766, 2020, doi: 10.1111/ina.12674.
- [67] V. Contreras and A. Marzo, “Adjusting single-axis acoustic levitators in real time using rainbow schlieren deflectometry,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 92, 015107, no. January, 2021, doi: 10.1063/5.0013347.
- [68] S. de M. A. y R. N. SEMARNAT, “NOM-001-SEMARNAT-1996 Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales En Aguas Y Bienes Nacionales.,” *Norma Of. Mex.*, p. 33, 1998.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Coordinación de Programas Educativos

Posgrado en Ciencias



DR. JEAN MICHEL GRÉVY MACQUART
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada “**LIBS en líquidos acústicamente levitados: Optimización de parámetros experimentales**” que presenta el alumno **Jairo Christopher Peralta Ayala (10024371)** para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

| NOMBRE | DICTAMEN | FIRMA |
|---|----------|-------|
| Dr. Alejandro Ramírez Solís CInC-UAEM | APROBADO | |
| Dr. Mario Alfonso Murillo Tovar CIQ-UAEM | APROBADO | |
| Dr. Hugo Martin Sobral ICAT-UNAM | APROBADO | |
| Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña CIQ-UAEM | APROBADO | |
| Dr. Victor Ulises Lev Contreras Loera ICF-UNAM | APROBADO | |



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VICTOR ULISES LEV CONTRERAS LOERA | Fecha:2021-05-16 11:57:30 | Firmante

bnadxPo50LijncAUvYoZxfDvSjtn9V2XV37BA0WtLxSK+rJyN+eo7tZe9E9YLq2AbmlPvAsJ9+ohQomO/1+hapjxi+fPsmj87f/XpAgvKymM69l1VAxpVJrBMkkBe1ZaGumOpXKGd8Gkb+1neDg/4TfdZ0PRvzN6fs334nrqumr73fLN7uJol/odQLEWjrvwg+VclVPljclOf5/NTZJaegcWWUS9QiVo8PBpTaaPQwaDgLAYq7P9Umom0mXm2j20Pe0Pr3uFL67jBHOd9em5E2TPDgvlgfYZ0cEO6X4UJx7XBUDAKPmQCcuWKH3Ktnd4Tr7SQRyIYa7q4AgWrvDq8w==

ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS | Fecha:2021-05-17 12:08:09 | Firmante

zQWG1g77DisB/BwkjTZ/dvsSYItTzYg5DNAtzZ8osv/c1ggP05oj3zI2Ty8WAH/FIKdn6AkUirPAmNpSoXsncIjO3YupT/0+zDr3h/XX7+psrLIVEOYJMpbgPuFil2iegBq3EYiS8AcMQfO829TtmJ59KRqmVoo6h9sLxftBzpeP0ccpGYU+QTbczllMQC5AM648tju/Cz+uTgYa9urDqfiFgYFY6zsgpGyc8Bw7/n0FSMxvzhmLYXNclUPPDHISOUvTyb6Qq/t4ZwZL0zbEkfaV3ywWub0wdT7g+Xtleo/inWv4erzQsMRuvjSIY3o/iQytKKEs3NH7oc3Q8Q==

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2021-05-17 15:34:45 | Firmante

HcDyptPFfHx9S5WL7vBXUyycyzPSFktFHxfrPJPTze0M25GpNFFu+rcWKXt2lvg3eOgyy3lrKA5QpMMNUQ/ehea+JEBvIBaiozK7ZKZsP4xAYD/t+71UIUY1HeWaiPuH4Brz81/Enw9q0cG47Tnr1gi0wQnCJKq4001H+dahJNb+sH53vY2iWng9iAIFktaM9fsINSocVykx0LyAveFH21MXMqygQvSx07rpgcahF1C7WAXR1D4kRnL+YofD3nqr1F2tMplpeoMp3zkfwfexglTm8rsHh0gHuFCwyKWtQn/Anq+p5IT5qctGYDAk3Jz2L1LOECrF09QP2yxdqkw==

MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR | Fecha:2021-05-19 15:35:16 | Firmante

BGcNthTRKgcW8Lte2T1N46yIde77CocBGD+2r4GQnOIMMGxKLiDAY0KieyA9x05oDZ6MNudoNN5BcMtWld2RC5zk57V0Rt6qIGxsydhgNnPat17Gh5TC/Z8hcr155fHBPq3a1E7J6F/6HylINqq5nWYAFVvqB4HYttOlwaZRDHuB/C0v7L1Qq1HbQGF4IRXM7Cb+VoYVzUfLYUTvU32glsYmXrKch2JROgz3Vmuglpev1t5ilgQnbjWEqwg6gsIOJAMYOqflwOLvWfaJjexg8tvuFjWYeYLGxLPiNBk7fKNeVgv1qpJB3uovlllBT497pBjS4UnApeEovgBIC2z+Dw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



CEqGah

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/FGpPLCkKE43pgo22PkWVfcj6HqCotXh6>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Coordinación de Programas Educativos

Posgrado en Ciencias



DR. JEAN MICHEL GRÉVY MACQUART
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada **“LIBS en líquidos acústicamente levitados: Optimización de parámetros experimentales”** que presenta el alumno **Jairo Christopher Peralta Ayala (10024371)** para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

| NOMBRE | DICTAMEN | FIRMA |
|---|----------|-------|
| Dr. Alejandro Ramírez Solís CInC-UAEM | APROBADO | |
| Dr. Mario Alfonso Murillo Tovar CIQ-UAEM | APROBADO | |
| Dr. Hugo Martin Sobral ICAT-UNAM | APROBADO | |
| Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña CIQ-UAEM | APROBADO | |
| Dr. Victor Ulises Lev Contreras Loera ICF-UNAM | APROBADO | |



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VICTOR ULISES LEV CONTRERAS LOERA | Fecha:2021-05-16 11:57:30 | Firmante bnadxPo50LjncAUVyoZxfDvSjtn9V2XV37BA0WtLxSK+rJyN+eo7tZe9E9YLq2AbmlPvAsJ9+ohQomO/1+hapjxi+fPsmj87f/XpAgvKymM69I1VxpvJrBMkkBe1ZaGumOpXKGD8Gkb+1neDg/4TfdZ0PRvzN6fs334nrqumr73fLN7uJoi/odQLEWjrwg+VciVPIjclOf5/NTZJaegcWWUS9QiVo8PBpTaapQwaDgLAYq7P9Umom0mXm2j20Pe0Pr3uFL67jBH0d9em5E2TPDgvlgtYZ0cEO6X4UJx7XBUDAKpMQccuWkH3Ktnd4Tr7SQRYlYa7q4AgWrVDq8w==

ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS | Fecha:2021-05-17 12:08:09 | Firmante zQWg1g77DisB/BwKjTZ/dvsSYtTzYg5DNAtzZ8osv/c1gqP05oj3zI2iTy8WAH/FIKdn6AkUirPayMNpSoXsncigjO3YupT0+zDr3h/XX7+psrLIVEOYJMpbgPuFii2iegBq3EYiS8AcMQIO829TtmJ59KRqmVoq6h9sLxftBzpeP0ccpGYU+QTbczllMQC5AM648tju/Cz+uTgYa9urDqifFgYFY6zsgpGyc8Bw7/n0FSMxvzhmLYXNciUPPdHISOUvTyb6Qq/t4ZwZL0zbEkav3ywWub0wdT7g+Xlleo/inWv4erzQsMRuvjSIY3o/iQytkKES3NH7oc3Q8Q==

HUGO ALBEIRO Saldarriaga Noreña | Fecha:2021-05-17 15:34:45 | Firmante HcDyptPFfHx9S5WL7vBXUyycyzPSFkIFHxfrPJTze0M25GpNFFu+rcWkXt2lvg3eOgyy3lrKA5QpMMNUQ/ehea+JEBVIBaiozK7ZKZsP4xAYD/t+71UIUY1HeWAiPuH4Brz81/Enw9q0cG47Tnr1gj0wQnCJkq4001H+dahJNb+sH53vY2iWng9iAIFktaM9fsINSocVyKx0LyAveFH21MXMqygQvSxf07rpgcahF1C7WAXR1D4kRnL+YofD3nqr1F2tmplpeooMp3zkfwfexglTm8rsHh0gHUFicwyKWTQn/Anq+p5IT5qctGYDAK3Ijz2L1LOECrF09QP2yxdqkw==

MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR | Fecha:2021-05-19 15:35:16 | Firmante BGcNthTRKgcW8LIE2T1N46ylde77CocBGD+2r4GQnOIMMGxKLiDAY0KieyA9x05oDZ6MNudoNN5BcMIWid2RC5zk57V0Rt6qIGxsydhgNnPA17Gh5TC/Z8hcrI55fHBPq3a1E7J6F/6HyINqq5nWYAFVvqB4HYtOlwaZRDHuB/C0v7L1Qq1HbQGF4IRXm7Cb+VoYVzUIFLYUtvU32glsyMxrKch2JROg3Vmuglpev1t5ijQnjbWEqW6gsIOJAMYQqflwOLvWfaJjexg8tvuFjWEyLgXPiNBk7fKNeVgv1qpJB3uovlllBT497pBjS4UnApeEovgBIC2z+Dw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



CEqGah

https://efirma.uaem.mx/noRepudio/FGpPLCkKE43pqq22PkWVfcj6HqColXh6

