

## Determinación de sodio en agua mediante espectroscopia de plasmas producidos por láser

*Garcimuño, Mayra; Díaz Pace, Diego M.*

### Resumen

En el presente trabajo, la técnica Espectroscopia de plasmas producidos por láser (*Laser-induced breakdown spectroscopy* -LIBS-) se aplicó a la determinación cuantitativa de Na en agua natural dulce, de interés en agricultura para el estudio de la alcalinidad de aguas de regadío. Para efectuar el análisis, se prepararon soluciones con concentraciones conocidas del analito, se mezclaron con óxido de calcio y se compactaron en pastillas sólidas. Los plasmas se produjeron en aire a presión atmosférica utilizando un láser pulsado Nd:YAG. Se construyó una curva de calibración y se calculó el límite de detección. Se analizaron muestras de agua natural y los resultados se compararon con los obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica. Se demostró la factibilidad del método para la determinación de Na en agua natural dulce.

**Palabras clave:** Espectroscopia de plasmas, LIBS, plasma, agua, análisis de Na

---

Artículo derivado de las investigaciones desarrolladas en el Grupo LIBS del Instituto de Física "Arroyo Seco" (IFAS), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN); recibido en diciembre de 2012; admitido en setiembre de 2013.

Autores: Instituto de Física "Arroyo Seco", Campus Universitario, Facultad de Ciencias Exactas, UNICEN, (Tandil, Argentina).

Contacto: [ddiaz@exa.unicen.edu.ar](mailto:ddiaz@exa.unicen.edu.ar)

## Determination of sodium in water by laser-induced breakdown spectroscopy

### Abstract

In the present work, *Laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS) was applied to quantitative determination of Na in fresh water, of interest to agriculture for the study of alkalinity in irrigation water. To perform the analysis, liquid solutions were prepared with known concentrations of the analyte, mixed with calcium oxide and pressed into solid pellets. The plasmas were generated in air at atmospheric pressure using a pulsed Nd:YAG laser. A calibration curve was constructed and the limit of detection was calculated. Fresh water samples were analyzed and the results were compared with those obtained by atomic absorption spectroscopy, demonstrating the feasibility of the method for determination of Na in fresh water.

**Keywords:** LIBS, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, water, Na analysis

## Determinação de sódio em água através de espectroscopia de plasmas produzidos por laser

### Resumo

Neste trabalho, a técnica Espectroscopia de plasmas produzidos por laser (*Laser-induced breakdown spectroscopy* –LIBS–) aplicou-se na determinação quantitativa de Na em água natural doce, de interesse na agricultura para o estudo da alcalinidade de águas de irrigação. Para a análise, foram preparadas soluções com concentrações conhecidas do analito, mesclaram-se com óxido de cálcio e foram compactadas em pastilhas sólidas. Os plasmas foram produzidos no ar a pressão atmosférica utilizando um laser pulsado Nd:YAG. Foi construída uma curva de calibração e foi calculado o limite de detecção. Foram analisadas amostras de água natural e os resultados foram comparados com aqueles obtidos por espectroscopia de absorção atômica. Foi demonstrada a viabilidade do método para a determinação de Na em água doce natural.

**Palavras chave:** espectroscopia de plasmas, LIBS, plasma, água, análise de Na

## I. Introducción

La técnica LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) se basa en la espectroscopia de emisión de plasmas producidos por láser. Básicamente, un pulso láser se enfoca en la superficie de una muestra (en estado sólido, líquido o gaseoso) para ablacionar una pequeña cantidad de material y formar un plasma. La luz emitida por el plasma es, luego, detectada y analizada espectralmente, lo que permite obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de la muestra [1]. No obstante, la determinación LIBS cuantitativa no es sencilla pues depende fuertemente de las condiciones experimentales [2]. En los trabajos recientes de Hahn y Omenetto [3,4] se resume el estado actual del tema y se plantea la importancia de continuar las investigaciones enfocadas en la obtención de resultados cuantitativos confiables, a fin de consolidar la técnica LIBS para integrarse a las técnicas convencionales [5].

Los resultados cuantitativos se obtienen, similarmente a todas las técnicas analíticas (por ej: ETAAS, ICP-OES o ICP-MS), a partir de una curva de calibración construida con muestras estándar. Sin embargo, la técnica LIBS posee ventajas únicas como la capacidad de realizar mediciones rápidas, *in situ* y de varios elementos simultáneamente, requiriendo poca o ninguna preparación previa de las muestras. Dichas características, conjuntamente con el desarrollo de la tecnología (láseres, espectrógrafos y detectores), han posibilitado numerosas aplicaciones en distintas áreas: bienes culturales, metalurgia, seguridad, ciencias forenses, biomedicina, industria farmacéutica, medio ambiente, etc [6,7].

El análisis LIBS de muestras líquidas presenta, también, ciertas dificultades técnicas y analíticas que afectan adversamente el desempeño de la técnica [8-10]. Por un lado, al enfocar los pulsos láser en la superficie del líquido, se originan salpicaduras que pueden dañar los componentes ópticos, burbujas y ondas superficiales que producen variaciones en la posición de la superficie del líquido respecto de la distancia de enfoque del láser y causan una menor repetitividad entre disparos, y aerosoles que interrumpen los pulsos láser y la luz emitida. Por otra parte, al enfocar los pulsos láser en el interior del líquido, se reducen la intensidad y duración de la emisión del plasma. En con-

secuencia, se han investigado diferentes métodos con el objetivo de mejorar la sensibilidad y reproducibilidad del análisis LIBS de líquidos [11–17]. En trabajos previos [18,19], se demostró la utilidad de transformar las muestras líquidas en pastillas sólidas con una matriz de hidróxido de calcio mediante un procedimiento sencillo y rápido. Además de solucionar los inconvenientes de los líquidos antes mencionados, la mínima preparación requerida resulta en un mejoramiento del análisis posterior. En efecto, se obtienen muestras con una superficie uniforme, resistentes a la acción del láser, por lo que se puede promediar un gran número de mediciones, y fácilmente adaptables a la configuración usual de los instrumentos LIBS existentes.

La determinación de elementos traza en muestras líquidas es muy importante para el control del agua de consumo, monitoreo ambiental y tratamiento de desechos. En agricultura, la determinación de Na resulta de gran interés dado que un alto contenido de dicho elemento en las aguas de regadío afecta la permeabilidad del suelo y causa problemas de infiltración. Además, el Na resulta tóxico para ciertos cultivos sensibles y, en consecuencia, disminuye su rendimiento. En aguas superficiales dulces, la concentración de Na puede variar desde unas pocas a cientos de partes por millón (ppm) debido, principalmente, a las condiciones geológicas (rocas y suelos). Otra causa es la contaminación por vertido de aguas residuales de la industria [20].

El objetivo del presente trabajo fue contribuir a la evaluación del potencial de la técnica LIBS en una aplicación concreta de interés, como es la determinación de Na en agua dulce natural. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas sólidas con una matriz de hidróxido de calcio. A diferencia del trabajo de la Ref. [19], que fue dedicado principalmente a estudiar las características del plasma generado, ésta investigación se enfocó en la obtención de resultados cuantitativos. Para ello, se tomaron muestras de cursos de agua y se compararon los resultados LIBS con los obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS). No se pretendió realizar un estudio medioambiental, sino efectuar a menor escala determinaciones en las condiciones de un caso de estudio real.

## II. Materiales y método

### II.1. Muestras

Se fabricaron 6 muestras de referencia con concentraciones de Na en el rango 0–92 ppm. Para ello, primeramente, se prepararon soluciones con concentraciones conocidas de Na (33–122 ppm) mediante la dilución adecuada de cloruro de sodio (NaCl, Merck 99,5%) con agua bidestilada. Seguidamente, se mezclaron las soluciones con 6 g de óxido de calcio (CaO, Aldrich Powder 99,9%, 1,5 ppm de Na). Al efectuar la mezcla, el CaO reacciona químicamente con el agua para formar hidróxido de calcio  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ . Luego, el precipitado de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se agitó para lograr una mezcla homogénea y se dejó secar en un horno, a una temperatura de aproximadamente 60°C, hasta peso constante. En esta etapa, se puso especial cuidado para evitar cualquier posible contaminación externa de las muestras. Finalmente, la mezcla seca se molió en un polvo fino y se depositó en un molde cilíndrico de aluminio donde se compactó a una presión de aproximadamente 1 ton/cm<sup>2</sup> para obtener pastillas sólidas (Dimensiones: diámetro = 3 cm, espesor = 1 cm). Además, se fabricaron cuatro pastillas con muestras de agua natural tomadas de distintos cursos de agua superficial de la zona (rotuladas M1 a M4). Las concentraciones de Na de las pastillas ( $N_p$ , ppm  $\equiv$   $\mu\text{g/g}$ ) se calculan estequiométricamente a través de la ecuación

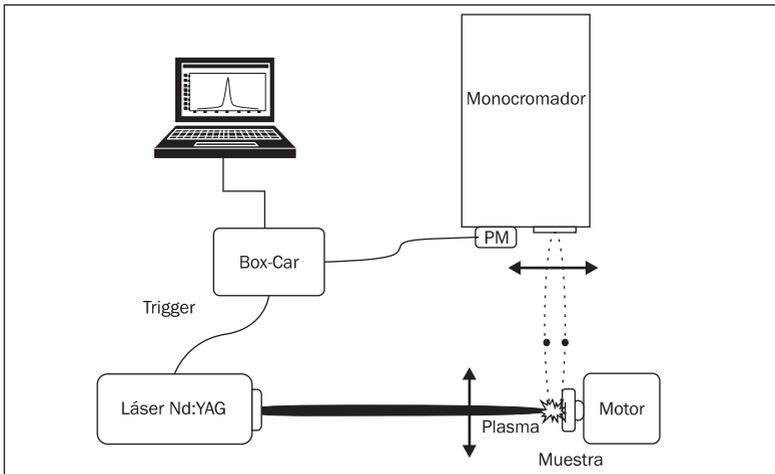
$$N_p = (V_s / P) N_s \quad (1)$$

donde  $V_s$  (ml) es el volumen de solución agregado,  $P$  (g) es el peso final de las pastillas ( $\approx$  8 g) dado por la cantidad de CaO utilizado más la cantidad de agua absorbida para formar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $=$  1,94 ml en nuestro caso) y  $N_s$  (ppm  $\equiv$   $\mu\text{g/ml}$ ) las concentraciones de las soluciones preparadas.

### II.2. Sistema experimental

El sistema experimental utilizado se muestra en la **Figura 1**. Este sistema experimental es el mismo que el utilizado en la Ref. [19], por lo que sólo se describe brevemente aquí. Los plasmas se generaron en

aire a presión atmosférica mediante un láser infrarrojo pulsado Nd:YAG (Big Sky, Q-Switched,  $\lambda = 1064$  nm, 50 mJ/pulso, ancho de pulso 7 ns, frecuencia de disparo 2 Hz), que se enfocó en forma perpendicular a la superficie de las muestras utilizando una lente de cuarzo ( $f = 10$  cm). Las muestras se fijaron en un soporte que gira mediante la acción de un pequeño motor (con una frecuencia de 1 paso/s) para evitar la formación de un cráter que apantalle la señal. La irradiancia láser sobre la muestra fue de aproximadamente  $1 \text{ GW/cm}^2$ . La radiación emitida por el plasma se colectó en la dirección perpendicular a la de incidencia del láser mediante una lente de cuarzo ( $f = 20$  cm) y se analizó espectralmente mediante un monocromador (Jobin Yvon, configuración Czerny-Turner, distancia focal 1,5 m, red de difracción holográfica de 2400 líneas/mm, resolución 300000) y se detectó con un fotomultiplicador (Hamamatsu IP28, rango de respuesta 200–600 nm). Los perfiles de emisión de las líneas espectrales se registraron moviendo la red de difracción del monocromador con un motor paso-a-paso, donde cada punto experimental se promedió sobre tres disparos láser utilizando un Box-Car (Stanford Research Systems). Por último, la señal se digitalizó y se envió a un ordenador.



**FIGURA 1.** Equipo experimental utilizado

### III. Resultados

#### III.1. Análisis LIBS

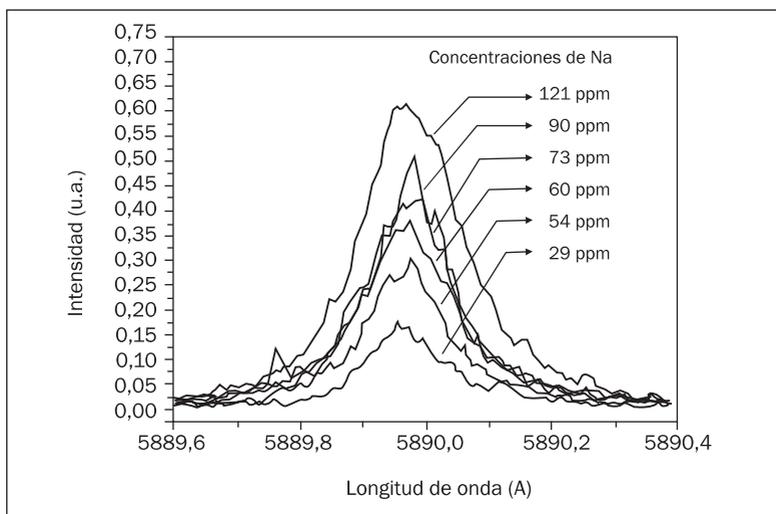
Para efectuar la determinación cuantitativa, las líneas de emisión observadas se relacionan directamente con la concentración en el plasma del elemento de interés. En general, para las temperaturas usualmente alcanzadas ( $\approx 1$  eV), sólo los átomos neutros e iones simples contribuyen apreciablemente a la concentración total del elemento en el plasma, la cual se asume, a su vez, representativa de la existente en la muestra (ablación estequiométrica). Las líneas resonantes, que son las más intensas, deben seleccionarse en el caso de concentraciones traza, mientras que, para concentraciones relativas más altas, las líneas débiles originadas en transiciones entre niveles excitados resultan más apropiadas a fin de evitar el efecto de autoabsorción [21], que causa una disminución de la sensibilidad.

Por otra parte, la emisión de radiación de los plasmas producidos por láser experimenta una rápida evolución temporal. Dentro de los cientos de nanosegundos posteriores a su formación, la radiación emitida está dominada por un continuo o *background*, debido principalmente a radiación de frenado (*bremstrahlung*) a causa de colisiones de electrones libres con iones. A medida que el plasma se enfría, las intensidades de las líneas de iones altos y el continuo decrecen significativamente como consecuencia de la reducción de la temperatura y de la densidad electrónica, apareciendo las líneas de emisión de los átomos neutros e iones simples. Por ello, la detección se efectúa con un cierto tiempo de retraso luego del pulso láser que origina el plasma a fin de eliminar la parte inicial no deseada del continuo.

Para evaluar las concentraciones de Na se utilizó la línea espectral resonante 5889,9 Å de Na (I) medida con un tiempo de retraso de 2  $\mu$ s y un tiempo de adquisición de 300 ns en los que se obtuvo una adecuada relación señal-fondo. La intensidad de emisión neta se calculó con la intensidad total, considerada como el área bajo su perfil menos el fondo.

### III.2. Curva de calibración

La curva de calibración relaciona las intensidades de emisión de una línea espectral de un determinado elemento (analito) medidas en muestras estándar con sus correspondientes concentraciones (conocidas) en el rango de interés. En general, para bajas concentraciones la curva presenta un crecimiento lineal. Posteriormente, para evaluar la concentración del analito en una muestra desconocida, se compara su intensidad de emisión con las de las muestras de referencia mediante una interpolación.



**FIGURA 2.** Línea 5889,9 Å de Na (I) medida en las muestras de referencia

En la **Figura 2** se observa la línea 5889,9 Å de Na (I) medida en las distintas muestras de referencia. Cada perfil de línea fue medido tres veces y promediado. La curva de calibración construida con las intensidades netas se expone en la **Figura 3**. La intensidad de Na presentó un crecimiento proporcional a su concentración en el rango analizado, por lo que los datos experimentales se ajustaron mediante una regresión lineal. Los errores corresponden a la desviación estándar de las mediciones. La ordenada al origen no nula de la recta de calibración

determinó una concentración inicial de Na de  $37 \pm 6$  ppm en las muestras de referencia. Este valor proviene del óxido de calcio (1,5 ppm) y del agua destilada (35,5 ppm) utilizados para fabricar las pastillas y se sumó a las concentraciones de las muestras de referencia en la Fig. 3.

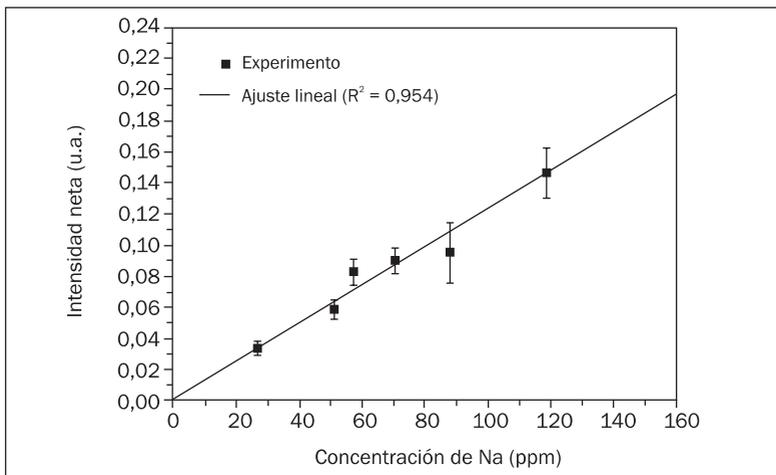


FIGURA 3. Curva de calibración de Na

El límite de detección ( $LoD$ ) de Na en las muestras líquidas, definido como la concentración mínima que origina una señal medible, se calculó mediante la expresión

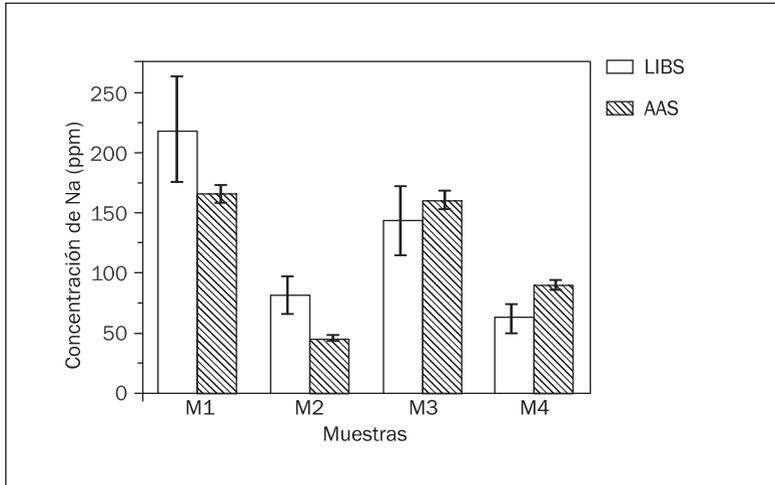
$$LoD = 3\sigma_b/b \quad (2)$$

donde  $\sigma_b$  es la desviación estándar del fondo, medido en cercanías de la línea, y  $b$  es la sensibilidad dada por la pendiente de la curva de calibración para bajas concentraciones [22]. El límite de detección determinado fue de  $7 \pm 3$  ppm. Las concentraciones de Na evaluadas en las muestras de agua (M1 a M4) con las técnicas LIBS y AAS se muestran en la **Tabla 1**. En la **Figura 4** se comparan los resultados de ambas técnicas. Se observa que las concentraciones calculadas son similares considerando el error experimental. Este error se debe, principalmente,

a las condiciones experimentales y a la inhomogeneidad espacial de los plasmas producidos por láser, que afecta la reproducibilidad de las mediciones. En efecto, como consecuencia de la rotación de la muestra, se originan pequeñas variaciones de la distancia de enfoque que causan variaciones de la región del plasma observado y, por lo tanto, de la intensidad de emisión medida.

**TABLA 1.** Concentraciones de Na evaluadas en este trabajo (LIBS) y resultados de espectroscopia de absorción atómica (AAS)

MUESTRAS	Concentración de Na (ppm)	
	LIBS	AAS
M1	219 ± 44	165 ± 8
M2	81 ± 16	45 ± 2
M3	144 ± 29	160 ± 8
M4	63 ± 13	90 ± 4



**FIGURA 4.** Comparación de los análisis de aguas naturales dulces mediante las técnicas LIBS (error estimado 20%) y AAS (error estimado 5%)

#### IV. Conclusiones

En el presente trabajo se aplicó la técnica LIBS para la determinación elemental de Na en agua dulce natural. Se tomaron muestras de cursos de agua superficial y se transportaron al laboratorio para su análisis, donde se mezclaron con óxido de calcio y se compactaron en pastillas sólidas. El contenido elemental de Na se evaluó mediante una curva de calibración. El desempeño de la técnica fue adecuado para la aplicación investigada. No obstante las concentraciones de Na de las muestras analizadas con LIBS presentaron cierta diferencia con respecto a las evaluadas con AAS, los resultados demostraron la factibilidad de la técnica para la determinación cuantitativa de Na en agua natural. En caso de ser necesario, las muestras de interés identificadas con un diagnóstico LIBS preliminar pueden ser, posteriormente, analizadas con mayor exactitud mediante otra técnica convencional.

#### Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con el apoyo del Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina.

#### Referencias bibliográficas

- [1] RADZIEMSKY, L. J.; CREMERS D. A. *Laser-induced plasmas and applications*. New York: Marcel Dekker Inc.; 1989.
- [2] TOGNONI, E.; PALLESCHI, V.; CORSI, M.; CRISTOFORETTI, G.; OMENETTO, N.; GORHUSHKIN, I.; W. SMITH, B.; WINEFORDNER, J. D. From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis, Chap. 3. En *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. New York: Cambridge University Press; 2006.
- [3] HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Appl. Spectrosc.* 2012; 64: 335A-66A.
- [4] HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. *Appl. Spectrosc.* 2012; 66: 347-419.
- [5] WINEFORDNER, J. D.; GORNUSHKIN, I. B.; CORRELL, T.; GIBB, E.; SMITH, B. W.; OMENETTO, N. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *J. Anal. At. Spectrom.* 2004; 19:1061-83.
- [6] MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge Univ. Press; 2006.

- [7] SINGH, J. P.; THAKUR, S. N. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. New York: Elsevier; 2007.
- [8] CREMERS, D. A.; RADZIEMSKY, L. J.; LOREE, T. T. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark. *Appl. Spectrosc.* 1984; 38: 721-29.
- [9] ARCA, G.; CIUCCI, A.; PALLESCHI, V.; RASTELLI, S.; TOGNONI, E. Trace element analysis in water by laser-induced breakdown spectroscopy technique, *Appl. Spectrosc.* 1997; 51: 1102-12.
- [10] ST-ONGE, L.; KWONG, E.; SABSABI, M.; VADAS, E. B. Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2004; 36: 277-84.
- [11] NG, C. W.; HO, W. F.; CHEUNG, N. H. Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: effect of laser wavelength on plasma properties. *Appl. Spectrosc.* 1997; 51: 976-86.
- [12] FISHER, B. T.; JOHNSEN, H. A.; BUCKLEY, S. G.; HANN, D. W. Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals. *Appl. Spectrosc.* 2001. 55:1312-19.
- [13] CHERI, M. S.; TAVASSOLI, S. H. Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Opt.* 2011; 50: 1227-33.
- [14] CÁCERES, J. O.; TORNERO LÓPEZ, J.; TELLE, H. H.; GONZÁLEZ UREÑA, A. Quantitative analysis of trace metals ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B.* 2001; 56, 831-8.
- [15] VANDER WAL, R. L.; TICICH, T. M.; WEST Jr, H. R.; HOUSEHOLDER, P. A. Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 1999; 53:1226-35.
- [16] CHEN, Z.; GODWAL, Y.; TSUI, Y. Y.; FEDOSEJEVS, R. Sensitive detection of metals in water using laser-induced breakdown spectroscopy on wood sample substrates. *Appl. Opt.* 2010; 49: C87-C94.
- [17] ZHU, D.; WU, L.; WANG, B.; CHEN, J.; LU, J.; NI1, X. Determination of Ca and Mg in aqueous solution by laser-induced breakdown spectroscopy using absorbent paper substrates. *Appl. Op.* 2011; 50: 5695-9.
- [18] DÍAZ PACE, D. M.; D'ANGELO, C. A.; BERTUCCELLI, D.; BERTUCCELLI, G. Analysis of heavy metals in liquids using Laser Induced Breakdown Spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion. *Spectrochim. Acta Part B.* 2006; 61: 929-33.
- [19] DÍAZ PACE, D. M.; D'ANGELO, C. A.; GARCIMUÑO, M.; BERTUCCELLI, G. Análisis cuantitativo de Mg en agua natural mediante la técnica LIBS. *Opt. Pura Apl.* 2011; 44: 719-29.
- [20] AYERS, R.; WESTCOT, D. W. *Water quality for agriculture*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Rome; 1985. Disponible en: <http://www.fao.org/DOCREP/003/TO234E/TO234E00.HTM> [05 de octubre de 2012].
- [21] ARAGÓN, C.; BENGOCHEA, J.; AGUILERA, J.A. Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas. *Spectrochim. Acta Part B.* 2001; 56: 619-28.
- [22]. SABSABI, M.; CIELO, P. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Appl. Spectrosc.* 1995; 49: 499-507.