

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Aplicaciones en Espectroscopía de Plasma Inducido por
Láser (LIBS) para análisis no destructivo (Forense, Arqueológico
y de Superficie)**

**Monografía previa a la obtención del título de Licenciada en
Ciencias Químicas, con mención en Química Analítica**

MARCELA DEL CARMEN ROBAYO BARRAGÁN

Quito, 2016

CERTIFICACIÓN

Certifico que la Monografía de Licenciatura en Ciencias Químicas con mención en Química Analítica, de la Srta. Marcela del Carmen Robayo Barragán ha sido concluida con conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

MSc. Santiago Ampudia

Director de la Monografía

Quito, 20 de octubre del 2015

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, agradezco a Dios por haberme permitido continuar a pesar de los obstáculos presentados; en segundo lugar, a mi familia: a mi MADRE AMADA Targelia Barragán por ser el soporte que siempre ha hecho que me mantenga de pie, a mi padre José Robayo y a mis hermanos Mariela, Walter, Nadia y Zoraya por darme fuerza y apoyo incondicional, a mi tía Martha Robayo y mis primas Magus y Deya por su acogida y motivación brindada; También a mis profesores especialmente a la Mtr. Yolanda Jibaja por ofrecerme su amistad y confianza de igual manera a la Mtr. Acurio por su amistad, a mi director de monografía MSc. Santiago Ampudia por guiar pacientemente este trabajo; y por último una infinita gratitud a David Sanafria por compartirme sus conocimientos LIBS de forma desinteresada, además, a Vane y Fa por ser mis grandes amigas ya que siempre estuvieron acompañándome en todo momento.

A la Pontificia Universidad Católica del Ecuador por su acogida para desarrollarme como profesional y a los docentes por infundirme sus conocimientos y apoyarme en el desarrollo de la carrera universitaria.

TABLA DE CONTENIDO

1	RESUMEN.....	1
2	ABSTRACT	2
3	INTRODUCCIÓN.....	3
4	ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER ...	5
4.1	ASPECTOS PRELIMINARES.....	5
4.1.1	MÉTODOS ÓPTICOS DE ANÁLISIS	5
4.1.2	ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA – LÁSER	5
4.1.3	PLASMA QUÍMICO	6
4.2	LIBS COMO TÉCNICA INSTRUMENTAL	7
4.2.1	EQUIPO BÁSICO LIBS	7
4.2.2	LÁSER.....	8
4.2.3	SISTEMA ÓPTICO.....	11
4.2.4	SISTEMA DE DETECCIÓN ESPECTRAL	12
4.3	FUNCIONAMIENTO DE LIBS	13
4.3.1	PLASMA LIBS	13
4.3.2	ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO	15
5	APLICACIONES DE LIBS.....	23
5.1	APLICACIONES DE LIBS EN ANÁLISIS FORENSE	23

5.1.1	APLICACIÓN DE LIBS EN ANÁLISIS FORENSE DE VIDRIOS	25
5.1.2	APLICACIÓN DE LIBS EN ANÁLISIS FORENSE DE PINTURAS.....	30
5.1.3	ANÁLISIS FORENSE DE TINTAS Y DOCUMENTOS CUESTIONADOS	35
5.2	APLICACIONES EN ARQUEOLOGÍA.....	38
5.2.1	ANÁLISIS ELEMENTAL DE CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS	38
5.2.2	ANÁLISIS DE METALES Y ALEACIONES ARQUEOLÓGICOS	42
5.3	APLICACIONES EN LIMPIEZA DE SUPERFICIES	46
5.3.1	LIMPIEZA Y DETERMINACIÓN DE SUCIEDAD SUPERFICIAL EN LÁMINAS DE ACERO	47
5.3.2	LIMPIEZA DE SUPERFICIES DE MÁRMOL.....	50
6	CONCLUSIONES	54
7	RECOMENDACIONES.....	55
8	BIBLIOGRAFÍA.....	56
9	FIGURAS.....	67
10	TABLAS.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura	1. Representación esquemática de un equipo LIBS..	67
Figura	2. Equipo LIBS de la Facultad de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional	67
Figura	3. Esquema de un láser básico.....	68
Figura	4. Espectro LIBS típico de una muestra de vidrio	68
Figura	5. Auto-absorción correspondiente a líneas de potasio en cerámicas arqueológicas.....	69
Figura	6. Espectro LIBS que se centra en el pico de boro (B).....	69
Figura	7. Curva de calibración de boro con cuatros puntos.....	70
Figura	8. Espectrómetro láser portátil LIBS marca RIGAKU	70
Figura	9. Limpieza láser.....	71

LISTA DE TABLAS

Tabla	1.	Ventajas y desventajas de la técnica LIBS.....	72
Tabla	2.	Límites de detección con LIBS para elementos en diferentes matrices.....	73
Tabla	3.	Límites de detección LIBS y % RSD para varios elementos presentes en estándares certificados.....	74

1 RESUMEN

El presente trabajo desarrolla una revisión bibliográfica de la técnica de Espectroscopía de Plasma Inducida por Láser (LIBS), en la cual se describen los fundamentos y principios básicos, así como su desempeño analítico como técnica no destructiva aplicada al campo forense, arqueológico y de superficies.

El desempeño analítico de esta técnica es evaluado a partir de trabajos realizados sobre muestras de vidrio, pinturas, tintas y papel en el campo forense, cerámicas, metales y aleaciones en el campo arqueológico, y en superficies expuestas a limpiezas con láser. Con esta revisión se confirma que los límites de detección, sensibilidad y reproducibilidad de LIBS son adecuados para los análisis mencionados. Además, la versatilidad de LIBS ha permitido su empleo de forma eficiente tanto en el laboratorio como en el campo. Por lo tanto, se concluyó que LIBS es una técnica analítica prometedora que permite efectuar análisis elemental de muestras sin destruirlas, de forma sensible, rápida y con mínima o nula preparación de muestra, con instrumentación fácil de operar, lo que hace de ella una técnica completa y con gran potencial de crecimiento tanto en el campo científico como en la industria.

Palabras clave: espectroscopía láser, análisis forense, análisis arqueológico, limpieza superficial, análisis elemental.

2 ABTRACT

This work presents a literature review about Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); LIBS fundamentals and principles are described including its performance as non-destructive analytical technique applied to forensic and archaeological fields, and surface analysis.

The analytical performance of this technique was evaluated through literature regarding forensic analysis of glass, paints, inks and paper samples, archaeological analysis of ceramics, metals and alloys, and, surface cleaning. This review confirms that limits of detection, sensitivity and reproducibility of LIBS are suitable for those analyses. In addition, LIBS versatility has enabled its efficient use at the laboratory and *in situ*. Therefore, it was concluded that LIBS is a promising analytical technique which allows performing non-destructive elemental analysis with high sensitivity and speed; other advantages are: minimal (or non-existent) sample preparation and ease of instrument operation. All these considerations make LIBS an attractive technique to be applied widely in scientific and industrial fields.

Key words: laser spectroscopy, forensic analysis, archaeological analysis, surface cleaning, elemental analysis.

3 INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS, por sus siglas en inglés), es una técnica analítica que ha ido tomando notable importancia en los últimos tiempos. Esta técnica posee grandes ventajas, en relación a otras metodologías analíticas típicas, ya que no hace uso de solventes orgánicos nocivos, no requiere de procedimientos previos al análisis o pre-tratamientos de la muestra (digestión, fusión, dilución) y brinda la posibilidad de un análisis multi-elemental y a niveles traza, que permite la obtención de datos de interés de manera rápida y eficaz.

Su instrumentación es relativamente económica con respecto a técnicas multi-elementales como el análisis a través de Espectroscopía de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente y Ablación Láser (LA-ICP-MS), Difracción de Rayos-X (XRD), Espectroscopía Raman o Espectroscopía Fluorescencia; además presenta como su fácil operación y mantenimiento. Ha sido empleada en múltiples campos, tanto industriales como investigativos, sobre todo en aquellos donde es necesario conservar la muestra u objeto de análisis, debido a su carácter no destructivo. Es exactamente esta cualidad no destructiva la que ha permitido que esta técnica sea aplicada en limpieza de superficies y análisis elemental de artefactos arqueológicos y evidencias criminales (forense), en los cuales es de fundamental importancia la preservación de la muestra en cuestión.

Por otro lado, la instrumentación LIBS ha ido experimentando grandes desarrollos en conjunto con los nuevos avances tecnológicos (ópticos y electrónicos), lo que ha permitido mejorar progresivamente los servicios y calidad de análisis.

Entre los progresos más importantes se resalta la implementación de sistemas de doble pulso los cuales han mejorado la dosificación de la energía, la relación señal-ruido y el estudio de las diferentes etapas del proceso. Además, el análisis de datos espectroscópico LIBS es sencillo, utiliza bases de datos establecidas para la identificación de elementos (NIST); y se logra la cuantificación mediante curvas de calibración, por lo que se lo puede considerar versátil, robusto y sensible. Como se puede ver, LIBS se va abriendo paso como técnica de rutina en los laboratorios de análisis químico.

En definitiva, la tecnología LIBS es muy atractiva por su aptitud para ser empleada en condiciones de campo, o para la detección de la composición elemental a largas distancias, lo cual no es factible con todas las técnicas convencionales de análisis.

4 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER

4.1 ASPECTOS PRELIMINARES

4.1.1 MÉTODOS ÓPTICOS DE ANÁLISIS

Los métodos ópticos de análisis son aquellos que se basan en la medición de la radiación electromagnética que interacciona con la materia. Estos métodos pueden ser de tipo espectroscópico y no espectroscópico:

Métodos espectroscópicos. – se caracterizan por que codifican la información sobre la radiación emitida o absorbida y la representan mediante imágenes o espectros, los cuales son posteriormente analizados para identificar y cuantificar las especies químicas presentes en una muestra determinada. Estos métodos pueden ser de absorción o emisión dependiendo de la proporción de energía suministrada a la materia.

Métodos no espectroscópicos. – se caracterizan porque no registran radiación emitida ni absorbida (no generan espectros), ya que en la interacción radiación-materia no se incluye intercambio de energía, sino más bien se producen cambios en las propiedades físicas de la radiación electromagnética (dispersión, difracción, refracción y polarización) (Crouch *et al.*, 2005).

4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA – LÁSER

Cuando se suministra suficiente energía a una muestra determinada, ésta la absorberá dando lugar a que en los átomos y moléculas presentes en ella se produzca un salto hacia un nivel energético superior (estado excitado o inestable). Su permanencia en este nivel energético es relativamente corta, por lo tanto, regresan a su estado fundamental o estable por medio de la emisión de cantidades específicas de la energía que fue absorbida.

Para que una especie química se excite debe absorber una cantidad mínima necesaria de energía, la cual es característica de cada especie química, dicha energía se denomina energía de excitación y puede ser suministrada externamente desde una fuente apropiada, como el láser, que suministra energía a través de haces de luz intensos los cuales son monocromáticos, coherentes y altamente colimados (CVI Melles Griot, 2009).

El uso de radiación láser como fuente de emisión espectroscópica da lugar a métodos ópticos de espectroscopía láser. En el presente trabajo se va tratar específicamente LIBS (Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser), que es un método óptico de análisis espectroscópico de emisión, donde un plasma generado por la interacción de radiación láser con la materia (sólida, líquida, gaseosa) emite radiación electromagnética (Ding *et al.*, 2015).

LIBS es una técnica que actualmente ha tomado gran relevancia dentro del análisis químico, debido a que brinda grandes ventajas (ver Tabla 1) frente a otras técnicas convencionales de análisis, principalmente: porque su tasa en la determinación de muestras es bastante alta respecto de otras, por su versatilidad y posibilidad de intervención *in situ*, sobre todo porque es una técnica no invasiva (Miziolek, Palleschi y Schechter, 2006).

4.1.3 PLASMA QUÍMICO

En química el plasma es un gas ionizado, que se produce cuando existe aumento de temperatura incrementando la energía de los átomos y moléculas hasta que éstos se ionizan. Las cargas libres (electrones, iones positivos) originadas le dan al plasma el carácter de conductor eléctrico. A demás, es eléctricamente neutro, ya que su densidad electrónica está balanceada por los iones positivos (Fridman, 2008).

Los plasmas son caracterizados por parámetros como (Cremers, 2006; Castro, 1997):

1. *El grado de ionización*, es la relación entre electrones y especies presentes en el plasma (iones positivos, átomos, moléculas).
2. *Temperatura del plasma*, la temperatura del plasma es elevada, sobrepasa los 15000 K. Este parámetro es mayor al interior y menor en los bordes, por lo tanto, este estado de la materia posee equilibrio termodinámico local más no total.
3. *Densidad electrónica*, es la cantidad de electrones libres presentes por volumen de plasma, y esta directamente relacionada con el grado de ionización.

4.2 LIBS COMO TÉCNICA INSTRUMENTAL

4.2.1 EQUIPO BÁSICO LIBS

Un equipo básico LIBS, esquematizado en la Figura 1, se compone principalmente de:

1. *Un láser de pulsos* para crear plasma en la muestra.
2. *Sistemas ópticos*, para enfocar y recoger la luz.
3. *Espectrómetro*, equipado con un detector para registrar el espectro.
4. *Componentes adicionales*, tales como: un soporte del blanco o recipiente de la muestra y un ordenador para almacenar y analizar el espectro.

Los equipos LIBS son comercializados dependiendo de rangos específicos de aplicación de cada láser y se adaptan a las necesidades de los análisis (análisis *in-situ*, análisis a distancias remotas). En nuestro país existe un solo

equipo LIBS (de los laboratorios Thor Labs), el cual pertenece a la Facultad de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional (EPN). Este instrumento es utilizado para programas de investigación y docencia y se caracteriza por poseer un láser pulsado de estado sólido ULTRA CFR 2000Nd: YAG de 1064 nm y un espectrómetro LIBS 2000+. El láser brinda pulsos de 10 ns, con una energía máxima de 250 mJ por pulso y con una frecuencia de 1 a 20 Hz, incorporado un dispositivo Q-Switch de encendido externo, que son controlados a través del software OOILIBS. Este láser utiliza un sistema de refrigeración de agua destilada que permite mantener relativamente fríos tanto la columna láser como la lámpara de destellos. En la parte superior del láser se encuentran componentes electrónicos, tales como el control del Q-Switch y el encendido de la lámpara de destellos (Figura 2).

4.2.2 LÁSER

El láser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) es un dispositivo electro – óptico que amplifica la radiación estimulada para generar luz coherente cuyas longitudes de onda están en un rango que depende del medio activo (en general van desde el infrarrojo hasta el visible) (Cremers y Radziemski, 2006).

En forma general, la radiación láser es el resultado de un gran número de emisiones estimuladas en un medio activo (cristal de Neodimio: Itrio, Aluminio, Granate, Nd: YAG) (Figura 3). La emisión estimulada es un proceso cuántico por medio del cual un electrón en estado excitado interactúa con un fotón que a su vez induce el decaimiento del estado de excitación original provocando la generación de dos fotones, el incidente y el estimulado, ambos en la misma fase, frecuencia y dirección. La activación o excitación de un medio se produce por

bombeo con fuentes altamente energéticas, por descargas eléctricas o la combinación de ambas, por lo tanto, el láser se genera por la transformación de energía eléctrica en energía lumínica de características únicas. Existen diferentes tipos de medios activos, ya sea sólidos (Rubí, Nd-YAG, Alexandrita), líquidos (colorantes, líquidos ionizados) o gaseosos (Helio, Neón, Argón, CO₂) (Allepuz, Rioja y Rioja, 1994).

La radiación láser se caracteriza por ser intensa, monocromática, coherente y altamente colimada, su frecuencia natural es única (monocromática) comparada con otras fuentes de luz. Generalmente tiene muy poca divergencia, puede llegar a grandes distancias y permite enfocarla en un área específica y reducida. Estas propiedades han sido la causa de que el láser sea usado ampliamente en una gran variedad de campos tales como el forense, arqueológico, farmacológico, médico, entre otros (CVI Melles Griot, 2009).

- **Modos de emisión láser**

Las emisiones láser son clasificadas de acuerdo a la frecuencia con la que inciden sobre la materia, y las podemos catalogar como modos continuo o pulsado. A continuación, se presentarán cada uno de ellos para su mejor comprensión.

Modo Continuo: en este régimen el disparo láser no tiene intervalos pre-programados de emisión, siendo continuo desde su inicio hasta su fin. Este modo libera menor energía que el modo pulsado.

Modo Pulsado: en este régimen se emite inicialmente luz de forma continua, durante un tiempo programado con anterioridad y que generalmente

está en una escala inferior a los microsegundos, para luego irradiar cantidades de energía discretas.

Las pulsaciones láser son logradas mediante un arreglo electrónico (Q-Switch) que controla la opacidad del espejo semitransparente, en la caja resonante, de tal forma que estimula la ganancia de decaimientos en el medio activo para la generación de fotones; en otras palabras, el dispositivo Q-Switch permite almacenar energía en el medio activo, para producir pulsos cortos de alta energía. Por esta razón, el modo de emisión láser pulsado es el idóneo para las aplicaciones LIBS (Noll, 2012).

Existen modos pulsados simples y modos pulsados múltiples dependiendo del número de láseres involucrados para la emisión de la luz. El tipo de pulso óptimo de láser usado para LIBS depende de la aplicación y de la longitud de onda requerida. Sin embargo, el sistema de láser más comúnmente usado es el Nd: YAG (neodimio dopado con itrio, aluminio, granate), que generalmente funciona con la longitud de onda fundamental de 1064 nm, así como también con otras longitudes de onda secundarias (532, 355, 266 nm), con una duración de pulso de nanosegundos, debido a su confiabilidad, compactación, facilidad de uso y enfoque con alta irradiancia (potencia de radiación incidente por unidad de superficie) (Dell'Aglio *et al.*, 2010).

- **Seguridad láser**

Los láseres de alta potencia pueden causar daños importantes de carácter permanente en el operador, sobre todo en los ojos, si no se trabaja con los cuidados pertinentes. Es por esta razón que normativas internacionales han clasificado a los láseres en función de su potencia y longitud de onda,

estableciendo medidas de seguridad para cuando se los emplea. Las normas más utilizadas son ANSI Z136, de origen estadounidense, y la IEC 60825 de origen europeo.

Las dos normas indican las diferentes medidas de seguridad que se deben tomar en los laboratorios donde se emplean los distintos tipos de láseres. Por ejemplo, es necesario que los láseres posean etiquetas que indiquen su clasificación según alguna normativa. En el caso de los láseres empleados en LIBS todas las normas coinciden en que estos pertenecen a la Clase 4 y una medida de seguridad imprescindible es el uso obligatorio de lentes de seguridad que bloqueen totalmente la longitud de onda a la que emite el láser (Alvira, 2010).

4.2.3 SISTEMA ÓPTICO

La radiación emitida por el láser pulsado es enfocada por un sistema de lentes sobre un punto determinado de la muestra para la producción del plasma en esta área. Por otro lado, la radiación emitida por el plasma es recolectada mediante un lente colector acoplado a una fibra óptica a través del cual es transportada hacia el espectrómetro.

El uso de fibra óptica en un sistema LIBS ha permitido análisis remotos (*stand-off*) de materiales a los que el acceso directo es complicado, o la exposición del analista es riesgosa, aunque posee la desventaja de disminuir la resolución espectral del sistema de detección, principalmente cuando se requiere hacer análisis en los que se involucra constantes espectroscópicas de los parámetros del plasma, por lo que en estos casos es aconsejable utilizar únicamente sistemas compuestos por lentes. Si lo que se requiere es únicamente identificar o cuantificar elementos de una muestra, el uso de fibra óptica es lo

más adecuado ya que la resolución del espectro no interviene trascendentalmente para estas determinaciones (Alvira, 2010).

4.2.4 SISTEMA DE DETECCIÓN ESPECTRAL

- **Espectrómetro**

Un espectrómetro LIBS es un dispositivo que consta de un sistema de rejillas de difracción y sensores CCD (Charge Coupled Device) cuyo objetivo principal es recoger, seleccionar y transformar los fotones de diversas longitudes de onda, provenientes de las emisiones debidas al decaimiento del plasma, en una señal eléctrica que puede ser posteriormente decodificada por un software determinado para transformarlas en una imagen espectral, la cual permite el análisis de la luz emitida desde el plasma. Las señales eléctricas transformadas son proporcionales a las intensidades de la luz emitida por el plasma, de tal forma que un espectro constituye la representación gráfica de las líneas de emisión (asociadas a dichas intensidades) como función de las diversas longitudes de onda de las especies químicas presentes en el mismo (Cremers y Radziemski, 2006; Molineros, 2014).

Para el análisis de las líneas de emisión es importante considerar la resolución del espectro, así como su rango espectral. La resolución se refiere a la mínima separación en longitud de onda a la cual se puede observar dos líneas espectrales adyacentes como dos líneas separadas; mientras que el rango espectral está relacionado directamente con la capacidad de detección y registro de las diversas longitudes de onda emitidas, dependiendo de las especificaciones técnicas del dispositivo.

Los espectrómetros más recientes usan detectores electrónicos, como cámaras CCDs que pueden usarse tanto para luz visible como para luz ultravioleta. La elección exacta del detector depende de las longitudes de onda de la luz que va a ser registrada (Musazzi y Perini 2014; Dell'Aglio et al. 2010).

4.3 FUNCIONAMIENTO DE LIBS

La técnica LIBS es una técnica espectroscópica que consiste en irradiar energía láser pulsada sobre la materia en cualquier estado de agregación, generando un plasma de tal forma que eventualmente estará constituido por las mismas especies químicas de la muestra. El plasma producido emite luz con longitudes de onda características de sus constituyentes, esta luz es recogida, seleccionada y transformada en señales eléctricas mediante un espectrómetro con el detector CCD integrado, para luego ser registrada y representada gráficamente mediante un software. Estas representaciones gráficas son evaluadas permitiendo la identificación y cuantificación de las especies químicas presentes en el material. (Cremers y Radziemski, 2006).

4.3.1 PLASMA LIBS

La formación del plasma, que resulta de la interacción del láser con una muestra cualquiera, induce sobre ésta un calentamiento súbito de la porción puntual de la superficie donde impacta el haz láser hasta que la vaporiza. Esto sucede puesto que los fotones impactan violentamente contra la estructura del material; debido a tal colisión, la energía fotónica es disipada, mediante fenómenos tales como la absorción, para la ruptura de las estructuras moleculares e incluso en la ionización atómica de las diversas especies químicas que constituyen dicha muestra. Esto último da pie también a choques entre aquellas especies químicas que a su vez generan electrones libres adicionales a

los del proceso de ionización. De este modo, se forma una capa delgada de material fundido que se evapora cuando la temperatura alcanza el punto de vaporización (sobre los 15000 K) y por lo tanto el “gas vaporizado” generado, que resulta ser el plasma en sí mismo, está constituido de electrones libres, iones, átomos neutros e inclusive moléculas, que en conjunto se encuentran a un temperaturas muy elevadas (Ortiz et al. 1994).

El tiempo de vida del plasma se encuentra en el orden de los nanosegundos, dependiendo, entre otros parámetros, de la intensidad de la radiación láser y del material irradiado. Cuando el plasma decae, emite radiación característica para cada constituyente químico de la muestra. En general, el láser utilizado en LIBS produce un plasma con una densidad electrónica relativamente baja. Esta densidad plasmónica es una medida relacionada con la opacidad del plasma, la cual a su vez es una característica fundamental tomada en cuenta para los análisis espectroscópicos. Las densidades electrónicas con las que cuenta un plasma LIBS, generalmente no supera una proporción del 10% respecto de las especies químicas coexistentes en el mismo plasma (Cremers y Radziemski 2006).

- **Ablación láser**

La ablación es un proceso a través del cual se puede remover material desde su superficie mediante la irradiación sobre éste con un haz láser. Si tal irradiación resulta ser baja, el punto sobre la superficie irradiada se calienta por absorción de energía y provoca que un porcentaje ínfimo del material de la muestra se evapore en forma gas (vapor o plasma) es decir existe una transformación directa de estado sólido a estado gaseoso o plasmónico. La

absorción de la energía del haz láser por el material genera la excitación de electrones en su interior.

La ablación láser depende en gran medida de las características de absorción (coeficiente y umbral de absorción), duración de pulso, y longitud de onda del sistema láser utilizado. Por ejemplo, para materiales transparentes se requieren diversos flujos de luz láser para excitar sus electrones en contraste con materiales opacos o con color que requieren menos cantidad de flujos de luz láser (Dold, Wegener y Weingärtner, 2014).

4.3.2 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO

El análisis espectroscópico de la luz emitida por las especies que han sido excitadas durante la ablación láser y que se encuentran formando parte del plasma, constituye el proceso que permite detectar la presencia de elementos, los cuales serán identificados y cuantificados a través de líneas espectrales. Tal como se dijo anteriormente, la luz que ha sido separada en el espectrómetro, es convertida en una señal eléctrica, la cual es recogida por un software adecuado (previamente instalado), que es capaz de decodificar la información contenida en esa señal eléctrica y transformarla en un gráfico que relaciona, por lo general, la intensidad de la señal con la longitud de onda de la luz correspondiente. El gráfico generado es lo que se conoce como un espectro.

- **Análisis cualitativo**

El análisis cualitativo es un proceso relativamente complejo, que se lleva a cabo mediante la identificación de un conjunto de líneas espectrales características de un elemento (conjunto denominado en adelante como espectro) (Figura 4). Una línea espectral se genera debido a la energía emitida por el

decaimiento de iones y átomos excitados, hacia niveles cuánticos basales o más bajos. Esta energía tiene longitud de onda y frecuencia específicas. De este modo cada cuanto de energía característico se asocia con una línea espectral que se encuentra presente en un espectro (Hill y Kolb, 1999; Jaimes, 2005).

Para formalizar el análisis cualitativo se puede proceder de dos formas:

1. Mediante la comparación de espectros: los espectros correspondientes a la muestra son comparados con los espectros de patrones con el fin de encontrar coincidencias entre las líneas analíticas contenidas en ellos. Los espectros de patrones se encuentran almacenados en las librerías del software pertinente.
2. Mediante la base de datos NIST: en los espectros obtenidos se toman los valores de longitudes de onda a la que se registran las líneas más prominentes y características y con este valor se busca a que elemento corresponde de acuerdo a la base de datos NIST (Klein *et al.*, 1999).

El principal problema que se presenta en el análisis cualitativo es el solapamiento de líneas espectrales y la serie de interferencias debidas al efecto matriz provocadas por el medio circundante o por compuestos moleculares presentes en la muestra. Estos inconvenientes se pueden corregir seleccionando líneas analíticas que no estén interferidas o mejorando la resolución del sistema instrumental. Sin embargo, ésta no suele ser la única dificultad importante que se presenta a la hora de una lectura analítica proveniente en un espectro LIBS, puesto que también se presenta el fenómeno de auto-absorción (Figura 5), el cual es un proceso que se debe a que especies atómicas localizadas en los bordes externos del plasma LIBS absorben la energía emitida por las especies químicas ubicadas al interior del mismo; la temperatura en los bordes del plasma es mucho

menor que la temperatura de su núcleo, por lo tanto internamente coexistirán especies mucho más energéticas que en su entorno. Cabe resaltar que un elemento absorberá fotones provenientes de otro elemento que sea de su misma especie. (Jaimes, 2005; Molineros, 2014).

- **Análisis cuantitativo**

El análisis cuantitativo permite conocer la concentración de los elementos presentes en la muestra (Figura 6). Se basa en la relación directa de la intensidad de la línea de emisión característica de un elemento y el número de átomos emisores. Generalmente, se requiere del uso de curvas de calibración preparadas con estándares certificados, como referencia para caracterizar los analitos en cuestión (Figura 7). Las condiciones usadas para preparar la curva de calibración deben ser las mismas que se utilicen para analizar la muestra (Alvira, 2010; Harris, 2006).

En un análisis LIBS hay muchos parámetros que afectan a la precisión y exactitud de una medición, que pueden ser mejorados para obtener resultados óptimos; lo contrario ocurre en otras técnicas donde el muestreo y preparación de la muestra suelen ser la causa principal de imprecisión e inexactitud. LIBS posee la gran ventaja de que el muestreo sea directo y que la preparación de la muestra sea muy poca o ninguna.

A continuación, se indican los principales aspectos que afectan la precisión y exactitud en un análisis cuantitativo LIBS (Jaimes, 2005):

1. La homogeneidad de la muestra, ya que sólo una pequeña cantidad del material es analizado.

2. Las condiciones atmosféricas, ya que el medio circundante influye en el desarrollo del plasma LIBS: el aire ejercerá mayor presión sobre el plasma opuestamente al gas argón que es más ligero.
3. Propiedades del láser, fluctuaciones en la energía por pulso, ancho de pulso.
4. Propiedades mecánicas, la distancia focal del lente a la muestra puede cambiar por las rugosidades de la superficie.

La cuantificación de elementos mediante LIBS se lleva a cabo a través de curvas de calibración realizadas con estándares que poseen una matriz igual a la de la muestra analizada, para así evitar inconvenientes por efecto matriz y consecuentemente obtener datos mucho más exactos. También existe la posibilidad de efectuar cuantificaciones sin calibración (FC-LIBS) (Zwilling, 2014).

- **Análisis LIBS libre de calibración**

El método LIBS libre de calibración (CF-LIBS) ha sido desarrollado en los últimos años, con la finalidad de solucionar los problemas en el análisis cuantitativo LIBS debidos al efecto matriz que se produce como consecuencia del medio ambiente químico que rodea a una determinada especie elemental en el proceso de evolución y expansión del plasma, por lo que una muestra con matriz compleja será más proclive a este efecto (Unnikrishnan *et al.*, 2012).

El no requerir curvas de calibración para establecer la concentración de analitos desconocidos es la gran ventaja que brinda CF-LIBS puesto que generalmente es imposible tener matrices con composición igual a la de la muestra desconocida. CF-LIBS permite determinar la composición elemental de una muestra a partir del espectro, usando métodos computacionales que analizan

los procesos físicos del plasma, midiendo la temperatura y densidad electrónica de éste para lo cual se asume que la estequiometría de ablación es exacta, que el plasma es ópticamente delgado y está en equilibrio termodinámico local (Molineros, 2014; Unnikrishnan *et al.*, 2012).

- **Desempeño analítico de LIBS**

Todas las técnicas analíticas, sin excepción alguna, poseen características mediante las cuales se establece su efectividad o eficiencia. Tales características son numéricas y son conocidas como cifras de mérito (FOM por sus siglas en inglés). Para LIBS las principales FOM son las siguientes: límite de detección, precisión, exactitud y sensibilidad. El límite de detección, precisión y exactitud de la técnica LIBS dependen de las propiedades de la muestra y de las características del láser (Cremers, 2006; Pérez, 2009).

A demás de estas FOM mencionadas, la linealidad también puede ser considerada característica importante para LIBS sobre todo cuando se realizan cuantificaciones mediante curvas de calibración.

- **Límite de detección**

El límite de detección (LDD) es la concentración mínima de analito que proporciona una señal en el instrumento que difiere significativamente de la señal del blanco. Su determinación parte de la estimación de la señal mínima que distingue el instrumento en un blanco, así tenemos que:

$$S_d = (S_{bl}) + (K \times sd_{bl})$$

S_d = señal mínima distinguible

S_{bl} = señal del blanco

sd_{bl} = desviación estándar del blanco

K= valor numérico escogido según el nivel de confianza deseado, la IUPAC recomienda el uso del valor K=3 puesto que nos da un nivel de confianza de 99,86% (Alañón, 1993).

Con lo que, a la señal Sd le va a corresponder una concentración que corresponde al LDD, dicha concentración se consigue sustituyendo en la curva de calibración. Para la señal del blanco igual a cero se tiene que el LDD es:

$$LDD = \frac{3sd_{bl}}{m}$$

Dónde:

sd_{bl} = desviación estándar del blanco

m= pendiente de la curva de calibración

Por lo tanto, el límite de detección es la concentración del analito que da una señal que es tres veces la desviación estándar del blanco (Sierra *et al.*, 2010).

Este parámetro depende tanto del equipo como de las condiciones experimentales usadas para el análisis. Generalmente, un análisis LIBS presenta un límite de detección muy bajo por lo que puede determinar hasta niveles traza, hecho que se observar en la Tabla 2 (Pérez, 2009).

- **Precisión**

La precisión describe como el grado de concordancia entre los resultados obtenidos cuando se aplica un método, repetidamente, sobre distintas porciones representativas de una misma muestra. Este parámetro puede ser estimado de

dos formas: repetitividad y reproducibilidad. La repetitividad se aplica a medidas realizadas en condiciones lo más estables posible, con diferencias pequeñas de tiempo, por un mismo operario y con el mismo equipo. En cambio, la reproducibilidad se aplica a medidas hechas en distintas condiciones (distintos operarios, distintos aparatos, distintos laboratorios o épocas distintas) (Griful y Canela, 2002; Sierra *et al.*, 2010).

En LIBS la precisión se ve afectada principalmente por la variación de la cantidad de muestra ablacionada ya que existen superficies con muy poca homogeneidad. Este inconveniente viene a ser superado en gran proporción mediante la ablación de diversos puntos de la superficie y así obtener un promedio mejorando la precisión de los datos (Zwilling, 2014).

- **Exactitud**

Este parámetro se describe como cuan cercano es el valor experimental a un valor de referencia o real. La exactitud de un método analítico se verifica a través de materiales de referencia certificados, cuya matriz debe ser idéntica a la que se está analizando (Sierra *et al.*, 2010; Skoog *et al.*, 2014).

En LIBS este parámetro depende entre otros factores de la constancia del valor de la energía de pulso láser en las mediciones llevadas a cabo tanto para el material de referencia como para la muestra problema (Cremers, 2006).

- **Sensibilidad**

La sensibilidad es la capacidad de detectar, cuantificar y diferenciar valores de concentración relativamente cercanos, es determinada mediante la pendiente de la recta de calibración (a mayor valor de pendiente mayor sensibilidad) y está

muy relacionado con el límite de detección del método aplicado (Skoog *et al.*, 2014; Zwillling, 2014).

- **Linealidad**

La linealidad se establece mediante el factor de correlación correspondiente al ajuste de la curva de calibración. Depende de las condiciones de toma de datos. Mientras más cercano a uno es el valor, mejor linealidad de la curva de calibración (Zwillling, 2014).

5 APLICACIONES DE LIBS

En los últimos años se ha demostrado la potencialidad de LIBS para el análisis elemental de diversos materiales sólidos (conductores y no conductores), líquidos y gaseosos de tal manera que en la actualidad es usada ampliamente en laboratorios de investigación, en la industria y en el campo *in-situ*. El uso de LIBS se ha visto inmerso en diversas áreas tales como la forense, arqueológica, geológica, medio ambiente, médica, farmacéutica, astronómica, principalmente porque esta técnica no requiere de procesos de pre-tratamiento, como digestión y dilución, que pueden introducir contaminantes y desmejorar la calidad del análisis, además no precisa el empleo de reactivos químicos, brinda un análisis simultáneo de varios elementos, ofrece rapidez puesto que la determinación es prácticamente instantánea, y proporciona resolución espacial la cual permite estudiar distintos puntos de la muestra (Anzano, Bello y Lasheras, 2010; Blanco et al., 2006).

A continuación, se presentarán algunas de las aplicaciones de LIBS más sobresalientes en los campos forense, arqueológico y de superficies.

5.1 APLICACIONES DE LIBS EN ANÁLISIS FORENSE

El análisis forense constituye el tratamiento de material físico (indicios) encontrado en el lugar de un crimen o delito, su objetivo primordial es resolverlo de acuerdo a los dictámenes de la ley, esto quiere decir que sus investigaciones deben ser muy estrictas de tal forma que se logre obtener datos contundentes y mayormente confiables, lo cual se logra a través de la ciencia que en este caso será ciencia forense (ciencia al servicio de la ley) (Cornago y Esteban, 2016; Gutiérrez y Zuccardi, 2006).

La ciencia forense es multidisciplinar, ésta se compone de varias ramas científicas, dentro de ellas la química, que proporcionan principios y técnicas las cuales facilitan la investigación y resolución de un delito. Por lo tanto, la utilización de técnicas científicas permite establecer o excluir vínculos sospechosos con la escena de un crimen, ya que estos vínculos típicamente involucran material físico, que requieren de análisis enfocados en la obtención de información específica que ayudará al esclarecimiento del crimen investigado (Cornago y Esteban, 2016).

El análisis de material o evidencias físicas requiere de técnicas específicas capaces de proporcionar información implícita en su estructura, que es obtenida de forma clara y concisa mediante técnicas de análisis químico. Los laboratorios de criminalística están enfocados en este hecho, ya que la información química proporcionada por una evidencia es única e insustituible.

Existe una amplia variedad de métodos de análisis químico que han sido utilizados para la identificación de una muestra y para determinar si dos o más objetos tienen un origen común. No obstante es de especial importancia aquellas técnicas que permiten la conservación de la evidencia en caso de posteriores investigaciones (East y Hark, 2014; Gutiérrez y Zuccardi, 2006).

- **Evidencias**

La Química Forense permite reunir pruebas científicas para aclarar un crimen. El material principal de análisis químico forense son las evidencias. Una evidencia se refiere a cualquier elemento (objeto, rastro, vestigio, huella) con el que se puede establecer cometimiento de un delito o que suministra una conexión entre un delito y las personas involucradas (Cornago y Esteban, 2016).

Los objetos constituidos como evidencias son muy variados, desde trozos de vidrios o de pintura, fibras de tejidos, cabellos, restos de tela, pólvora, sangre, semen o saliva entre otros, hasta huellas de diferente tipo (dactilares, de pisadas, de neumáticos). Pueden ser de gran tamaño o de dimensiones pequeñas e incluso sólo trazas microscópicas (Cornago y Esteban, 2016).

Para el análisis químico de una evidencia es más factible tener en consideración su origen o naturaleza, es decir, material de origen biológico, de origen no biológico y huellas/marcas, ya que esto permitirá realizar una adecuada toma de muestra y almacenamiento. Los análisis de muestras forenses son a veces un reto debido a que son de tamaño muy pequeño (Lucas, 1921).

- **Análisis de evidencias mediante LIBS**

LIBS ha sido aplicado con éxito para el análisis forense de falsificación de moneda, drogas, explosivos, huellas dactilares, tinta y papel, vidrio, residuos de disparo, pelo, pintura, el suelo y madera. Esta técnica requiere una preparación mínima de la muestra, puede proporcionar información simultánea sobre la composición elemental del material y tiene el potencial de ser utilizado en el campo en tiempo real (East y Hark, 2014).

5.1.1 APLICACIÓN DE LIBS EN ANÁLISIS FORENSE DE VIDRIOS

- **Generalidades**

El vidrio es un sólido producido por el enfriamiento de materiales inorgánicos (óxidos) fundidos. La rapidez de este enfriamiento le otorga la condición de estado rígido no cristalizado con un arreglo estructural interno de

átomos y moléculas dispuestos al azar y en forma desordenada, similar a la disposición atómica y molecular de un líquido (Garay, 2011)

Para su manufactura se funden tres tipos de materiales: sílice, flujos alcalinos e ingredientes estabilizantes. La sílice (SiO_2) es el constituyente primario en todas las clases de vidrios; los flujos alcalinos son de sodio (NaOH) y potasio (KOH); y los ingredientes estabilizantes pueden ser óxidos de calcio (CaO), magnesio (MgO), bario (BaO), zinc (ZnO), aluminio (Al_2O_3), plomo (PbO), boro (B_2O_3) (Sharp, 1933).

La composición elemental específica del vidrio influye en varias de sus propiedades físicas tales como: resistencia al calor y a los golpes, transparencia y reactividad química, por lo que su análisis químico es muy requerido en operaciones de producción e investigación. Existen varias técnicas para su análisis una de ellas es LIBS, que ha sido adoptada como técnica emergente para el análisis elemental de vidrios ya que puede medir elementos importantes para su producción como el silicio y además permite detectar elementos de bajo número atómico como litio y boro (elementos no detectados por las técnicas tradicionales). LIBS también mide elementos que están en concentración media y baja como el Mg, Al, Ca, Sr, O, Na, K, y Ba (Trading Standards Institute, 2014).

- **Análisis elemental de vidrios**

El vidrio analizado con fines forenses es recogido en el lugar de los hechos. Pueden ser vidrios resultados de robos, accidentes automovilísticos o por vandalismo.

El análisis de las propiedades físicas (color, espeso, índice de refracción, densidad) de los vidrios es una buena alternativa para su identificación. Sin

embargo, las mejoras tecnológicas han dado lugar a una menor variabilidad de estas propiedades entre fabricantes. Por lo que se ha visto urgente el empleo de técnicas adicionales que faciliten una identificación confiable. Hoy en día se analizan sus propiedades físicas y ópticas (color, grosor, características de la superficie, y el índice de refracción).

Ha habido técnicas muy sensibles y rápidas, como la Espectroscopía de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo y Ablación Láser LA-ICP-MS, excelentes para el análisis de vidrios, que han sido relegadas en muchos de estos laboratorios principalmente por su alto costo. La técnica LIBS se ha destacado como la mejor alternativa puesto que es muy buena caracterizando este tipo de material, sobre todo cuando éstos tienen índices de refracción idénticos, de tal forma que su discriminación es efectiva (Eggins *et al.*, 2014; Rodríguez-Celis *et al.*, 2008).

El análisis de vidrio con motivos forenses es llevado a cabo sea para clasificarlo en tipos de vidrio (vidrio de envase o vidrio de ventana) o para comprobar entre dos grupos de fragmentos de vidrios (Rodríguez y Winefordner, 2007).

Por otro lado, la ablación de superficies de vidrio, sobre todo de vidrios transparentes, requiere de varias pulsaciones de luz láser ya que los rayos incidentes no se retienen fácilmente en la superficie. Cuando al fin se ha logrado la ablación del material vítreo se observa espectralmente un valor constante, que corresponde al pulso de ablación propiamente dicho de un mismo punto. Los pulsos anteriores al valor constante son considerados pulsos de preparación.

Debido a los diversos pulsos incidentes sobre el mismo punto, el cristal tiende a presentar desperfectos (Müller y Stege, 2003).

- **Desarrollo analítico de LIBS en análisis forense de vidrios**

Título del artículo: Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian window glass.

Autores: Eggins Stephen, El-Deftar Moteaa M., Foster Simon, Lennard Chris, Robertson James, Speers Naomi.

Revista: Forensic Science International, Vol. 241, 2014, Pág. 46–54.

El objetivo principal para la evaluación de LIBS como técnica de análisis elemental de vidrios aplicada en el campo forense es dar a conocer su desempeño analítico, como técnica que permite discriminar vidrios, en relación a otras técnicas tales como: LA-ICP-MS, μ XRF, SEM-EDX.

El análisis elemental de muestras de vidrios mediante LIBS para fines forenses requiere de estándares tanto para calibrar el instrumento como para realizar curvas de calibración que permitan cuantificar los elementos detectados. Los estándares empleados (estándares NIST) generalmente deben poseer matrices similares a la de las muestras analizadas, esto para evitar inconvenientes por efecto matriz. En el caso de matrices de vidrio los estándares adecuados son los NIST 610, 612 y 1831.

La selección de líneas espectrales características de los elementos de interés en las muestras analizadas se puede realizar verificando picos mediante

un espectro estándar obtenido a partir de un estándar certificado con matriz similar a la de un vidrio (por ejemplo, el NIST 1831).

El sistema LIBS empleado para este tipo de análisis posee un láser pulsado Nd: YAG (que provee radiación de 1064 nm) que al ser enfocado sobre la muestra de vidrio provee datos a través del software AddLIBS, los mismos que son procesados mediante técnicas estadísticas (ANOVA, Tukey) que permiten la discriminación de los fragmentos de vidrio de acuerdo a su fuente o procedencia. Además, la combinación de los resultados LIBS con datos sobre índice de refracción (RI) permiten mejorar la discriminación efectuada.

Las muestras de vidrios de ventanas arquitectónicas rotas, entre laminadas y no laminadas, sujetas al análisis (33 fragmentos), pueden tener un pretratamiento mínimo el cual consta de la limpieza de su superficie con agua desionizada y metanol de grado óptimo.

- **Desempeño LIBS en análisis de vidrios forenses:**

Límites de detección. - Los límites de detección LIBS para varios elementos presentes en un estándar NIST 1831 que posee una matriz similar a la de un vidrio pueden ser observados en la Tabla 3 de la sección 10 de este documento.

Precisión. - La precisión de LIBS puede ser analizada mediante la repetición de 5 enfoques sobre un mismo estándar, por lo tanto, un punto de la curva de calibración corresponde al promedio de dichas replicas, consiguiendo muy buena precisión como se manifiesta en la tabla 3. La concentración más baja corresponde a 1.6 ppm de K la cual tiene 6.7 % RSD (desviación estándar relativa).

Conclusión sobre LIBS en análisis de fragmentos de vidrios de ventanas arquitectónicas con fines forenses

1. El análisis de vidrios mediante LIBS en el campo forense tiene un desempeño muy favorable, es decir: su linealidad es buena, ya que las curvas de calibración de elementos presentes en niveles traza (de acuerdo a lo relatado en el artículo), tales como: Ba, K, Sr y Ti, dieron buenos coeficientes de correlación (>0.99); su precisión puede ser mejorada a través de mediciones repetidas bajo las mismas condiciones; sus límites de detección son muy buenos, ya que detecta hasta niveles traza con alta precisión como se puede apreciar en la Tabla 3.
2. El poder discriminatorio de LIBS es muy bueno, mayor a 96 %, no obstante, al combinar valores LIBS con valores RI dicha capacidad es mejorada ya que su discriminación llega a un 98 %. Con estos valores se puede concluir que LIBS es una técnica emergente rápida, sensible, reproducible, de bajo costo y fácil de operar en relación a otras técnicas (LA-ICP-MS).

5.1.2 APLICACIÓN DE LIBS EN ANÁLISIS FORENSE DE PINTURAS

▪ Generalidades

Las pinturas se han fabricado desde tiempos prehistóricos, hasta hace un tiempo atrás solo eran utilizadas para obras de arte. Es sólo desde el siglo XIX que se han utilizado en recubrimiento de superficies. Hoy se utilizan para pintar y proteger muchas superficies, incluyendo casas, coches, marcas viales y recipientes de almacenamiento subterráneo. Cada una de estas funciones corresponde un tipo distinto de pintura. Una pintura se compone esencialmente de un aglutinante, pigmento y disolvente; el aglutinante es importante ya que permite

que la pintura se mantenga adherida a la superficie. En cambio, los pigmentos además de dar color y acabado permiten proteger la superficie de la corrosión u otros agentes externos que la destruyen. Mientras que el solvente contribuye al secado de la pintura de forma homogénea (Clark, 2016).

Es importante tener en cuenta que las sustancias que poseen color y son capaces de impartir color a otro material se llaman colorantes y que estos son de dos tipos: tintes y pigmentos.

Químicamente se puede definir estos tres términos de la siguiente manera:

Colorante: material que puede absorber y emitir energía electromagnética dentro del rango visible (Cornago y Esteban, 2016).

Pigmentos: son compuestos en los que existen metales, generalmente de transición. El color es detectado debido a cambios en los orbitales “d” de metales que forman parte de su composición. Los pigmentos usados en barnices y pinturas son sólidos y forman una suspensión con el vehículo, debido a su insolubilidad, y que servirá para dar el color correspondiente. La coloración que proporcionan tiene lugar solo en la superficie sobre la que actúan (Palet, 1997).

Tintes: son sustancias generalmente orgánicas, el color que presentan se debe a cambios en la estructura de sus moléculas, estos cambios permiten que la luz visible interaccione con determinados orbitales moleculares de las mismas. Los tintes forman disoluciones con el vehículo y generalmente se emplean para teñir fibras, teniendo lugar la coloración de toda la fibra, desde su interior y no solo la superficie (Cornago y Esteban, 2016).

En el análisis forense de pinturas es necesario hacer ésta distinción ya que en el caso de pinturas los responsables del color son los pigmentos (autos,

marcas de señalización), mientras que las tintas (en fibras, textiles, etc.) deben su color generalmente a tintes.

- **Análisis elemental de pinturas mediante LIBS**

En el campo forense se analiza pinturas ya que éstas a menudo se transfieren desde la superficie de un objeto a otro cuando se comete un delito. Objetos como herramientas que se utilizan para el allanamiento de morada, tales como destornilladores o palancas, frecuentemente tienen partículas o manchas pequeñas de pintura. Una herramienta también puede ser fuente de pintura que se transfiere a una víctima. Los artefactos que contengan cargas explosivas, los vehículos utilizados para el transporte de explosivos y objetos retirados de la escena de una explosión generalmente contienen pintura. También los fragmentos de madera, en una escena del crimen, se pueden recubrir y el recubrimiento puede llegar a ser un valioso elemento de prueba (Kim *et al.*, 2007).

- **Desarrollo analítico de LIBS en análisis forense de pinturas**

Título del artículo: Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy to Forensic Science: Analysis of Paint samples.

Autores: Candice Bridge, Erin M. McIntee, Michael E. Sigman.

Revista: U.S. Department of Justice: Final technical report (2012).

La evaluación de LIBS para el análisis de pinturas en el campo forense tiene la finalidad de establecer el potencial discriminatorio de dicha técnica en relación a otras comúnmente utilizadas (LA-ICP-MS, XRF, SEM-EDS), ya que este tipo de muestras son de las más comunes que se presentan como evidencias en escenas de crímenes.

El análisis de pinturas de autos en el campo forense tiene la finalidad primordial de distinguirlas de acuerdo a la fuente o procedencia sin importar el color, número de capas de pintura o, presencia/ausencia de pigmentos que le otorgan ciertos efectos. Dicha distinción es realizada a través de métodos estadísticos (como la prueba de hipótesis, análisis multivariado de varianza MANOVA) con nivel de significancia conocido, generalmente al 95% de significación.

El análisis de pinturas se lleva a cabo a través de espectros LIBS que se obtienen luego que las muestras hayan sido irradiadas con luz láser (1064 nm). En cada uno de dichos espectros se identifica líneas características de elementos presentes mediante comparación con un espectro estándar de líneas conocidas, siendo a partir de estas identificaciones que se logra una discriminación de muestras utilizando técnicas estadísticas (hipótesis, análisis multivariado MANOVA).

Las muestras de pinturas de autos (90 muestras) fueron analizadas directamente ya que no requieren de preparaciones previas. En particular, se puede enfocar la muestra con la radiación láser de forma transversal o de forma perpendicular, pero, siendo el enfoque perpendicular el que arroja mejores resultados, sobre todo mayor reproducibilidad. Además, se puede utilizar una capa delgada de poli-isobutileno como medio de montaje de la muestra, ya que este componente es un elastómero que no registra señal LIBS alguna, por lo tanto, no contaminará los espectros que se vayan a obtener.

○ **Desempeño LIBS en análisis de pinturas forenses:**

Reproducibilidad. – La reproducibilidad de los espectros LIBS depende mucho del tiempo en el que las muestras fueron analizadas. Las muestras analizadas el mismo día van a dar espectros más reproducibles que las analizadas en días posteriores, por lo tanto, sus porcentajes RSD aumentan en relación a los del primer día; así también, la precisión LIBS en pinturas puede verse afectada por las irregularidades superficiales de las mismas.

Discriminación de muestras. - La discriminación LIBS se lleva a cabo a partir de la identificación de líneas elementales de interés con un nivel de confianza de 95%. Los errores existentes se deben a variaciones ambientales (presión, temperatura) o a la deriva del instrumento, los cuales pueden ser corregidos limitando el análisis, es decir, formando grupos de muestras: por colores, número de capas, y presencia o ausencia de pigmentos.

Conclusión sobre LIBS en análisis de pinturas con fines forenses

1. La técnica LIBS en análisis de pinturas con fines forenses permite discriminar muestras de forma rápida y poco costosa; no obstante, aunque los instrumentos LIBS comercialmente disponibles son sustancialmente más baratos que algunos otros instrumentos que pueden utilizarse para el análisis de pintura de automóviles, éstos deben ser cuidadosamente evaluados a través del tiempo.
2. LIBS puede proporcionar una caracterización de la composición elemental de muestras de forma económica y rápida mediante la comparación de muestras problemas y muestras conocidas con precisión tal que permiten

al analista discriminar una muestra mediante pruebas estadísticas con nivel de confianza sobre el 95%.

5.1.3 ANÁLISIS FORENSE DE TINTAS Y DOCUMENTOS CUESTIONADOS

- **Generalidades**

El análisis de tinta y papel a menudo proporciona evidencias de crímenes por falsificación de transacciones comerciales, moneda falsa o falsificaciones de arte. Estos hechos pueden ser detectados mediante cambios en un papel (tales como borraduras) o verificando la identidad de las tintas (incluyendo la fecha de fabricación). Las tintas sujetas a estudio forense pueden ser de diferente tipo: tintas de bolígrafo (colorante disuelto en un disolvente) o tintas en gel (suspensión viscosa de pigmentos).

La técnica LIBS ha venido a sustituir técnicas comunes de análisis de tintas, tales como cromatografía de papel y cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC) ya que un análisis LIBS implica rapidez y menor destrucción de la muestra características muy favorables en el ámbito forense.

La autenticación y la identificación de la fuente de cualquier documento escrito o impreso puede ser un problema importante en la investigación forense para muchos eventos criminales y civiles, incluyendo notas de rescate, testamentos alterados, falsificados, fraude de seguros moneda, documentos de viaje y de identidad, de negocios y personales cheques, negligencia legal, giros postales, etiquetas de medicamentos, cheques de viaje, expedientes médicos y documentos financieros.

- **Desarrollo analítico de LIBS en tintas y documentos cuestionados**

Título del artículo: Forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy for the discrimination of questioned documents.

Autores: Moteaa M. El-Deftar, Chris Lennard, James Robertson.

Revista: Forensic Science International. Vol. 254 (2015). Pág.: 68–79

El análisis elemental forense de papel de oficina, tintas de escribir, tintas de inyección y toners para impresoras láser, tiene como objetivo primordial discriminar evidencias o encontrar elementos probatorios de un determinado hecho o crimen para lo cual se requieren de técnicas con altas capacidades discriminatorias, debido a esto se ha evaluado el desempeño de LIBS en matrices de papel y tintas tomando como referencia la técnica de LA-ICP-MS.

Las muestras de papel para el análisis mediante LIBS (33 muestras de papel oficio común) requieren de preparaciones mínimas que consisten en reducir el tamaño de las mismas (recortando una sección) ya que los soportes de un instrumento LIBS son relativamente pequeños en comparación al tamaño de una hoja de papel normal. Las muestras de papel para el análisis con LIBS deben estar libres de cualquier tipo de contaminación por lo que es necesaria una manipulación con guantes de látex desechables y su almacenamiento en fundas de plástico. Las muestras de papel que van a ser analizadas fueron rayadas con los bolígrafos que se desea estudiar (105 muestras entre tintas de esferos, negras y azules; y de impresoras, de cartucho y tóner), la tinta de dichos bolígrafos debe estar totalmente seca en la superficie del papel.

En este análisis se crearon curvas de calibración mediante la realización de soluciones madres de los elementos de interés, los elementos que se toman

como referencia para las soluciones madre fueron Ba, Cu, Fe, Mn, La, Rh, Sr, Pb, Ti, Al, Mg, Na. Además, para poder realizar las curvas de calibración LIBS se requirió impregnar y secar los estándares sobre papel filtro.

El análisis de datos LIBS adquiridos se realizó mediante análisis estadísticos (ANOVA, Tukey con niveles de significancia del 95%), para esto deben ser identificadas líneas de emisión características de elementos.

○ **Desempeño LIBS en análisis de tintas y papeles cuestionados:**

Linealidad. - Las curvas de calibración para el análisis de tintas y papeles cuestionados mediante LIBS proporcionaron un coeficiente de correlación de 0.99, por ende, su linealidad es muy buena en este tipo de análisis. Cabe resaltar que el rango de concentraciones de los elementos de interés está entre 15–7000 ppm.

Poder de discriminación. - el poder de discriminación de LIBS se encuentra sobre el 98%.

Conclusión sobre LIBS en análisis de tintas y papeles cuestionados con fines forenses:

1. LIBS pudo detectar diferencias estadísticamente significativas en la composición elemental entre muestras de diferentes fuentes, en otras palabras, es un método capaz de discriminar muestras de tinta y papel con resultados confiables (sobre los 95% de nivel de confianza), aunque, para maximizar el poder de discriminación se requiere ir evaluando y optimizando su desempeño analítico.
2. El análisis LIBS de tintas y documentos cuestionados es rápido y principalmente no destructivo, estas características la hacen muy atractiva

en comparación con la LA-ICP-MS la cual es costosa y de operación compleja.

5.2 APLICACIONES EN ARQUEOLOGÍA

La herencia cultural es un elemento central de la identidad humana. El estudio, preservación y restauración de materiales y objetos de patrimonio cultural son cruciales para la obtención de información histórica importante. El rescate y la investigación de material arqueológico está directamente relacionado con la arqueometría puesto que mediante métodos y técnicas de análisis se puede identificar y determinar compuestos orgánicos e inorgánicos. La información obtenida de las especies químicas presentes en las muestras analizadas, facilita la autenticación, conservación e indagación del pasado cultural. (Anglos, Fotakis y Georgiou, 2008; Burton y Price, 2011) .

Las técnicas que podrían usarse para el análisis químico arqueológico son varias, siendo las más utilizadas aquellas que permiten la conservación del material sin destruirlo. Entre estas técnicas se encuentran las basadas en el láser, específicamente LIBS, que ha sido últimamente la requerida porque sus análisis son rápidos, requieren de una cantidad no significativa de la muestra, no son destructivos y tienen la flexibilidad de usar un sistema portátil (Figura 8) para análisis *in situ* en los museos, sitios de excavación o edificios históricos. Además, analiza todo tipo de material arqueológico como: cerámica, monedas, esculturas, metales, vidrios, mármoles, piedras y objetos de biomateriales. También permite realizar análisis multicapas que es un gran beneficio, sobre todo para las restauraciones. (Genc, Sinmaz y Tülek, 2016).

5.2.1 ANÁLISIS ELEMENTAL DE CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS

▪ Generalidades

Los objetos de cerámica que pertenecieron a la vida cotidiana de diversas culturas ancestrales son los tipos de restos más comunes que se han descubierto en numerosas excavaciones. Comúnmente, estos objetos eran manufacturados a base de arcilla (silicato de aluminio hidratado). Su análisis puede revelar información acerca de la tecnología de manufacturación, condiciones de cocción, técnicas de decoración, y procedencia. El análisis elemental de cerámicas arqueológicas permite la caracterización de pigmentos, capas decorativas, brillo y esmalte. Los pigmentos en un objeto de cerámica pueden ser eventualmente caracterizados para conocer la combinación de compuestos que dieron como resultado un color específico (Melessanaki *et al.*, 2002; Rai *et al.*, 2016).

La composición elemental de una cerámica puede ser identificada y cuantificada mediante varias técnicas espectroscópicas y químicas entre las que se incluye la que nos ocupa en la presente monografía que es LIBS. La identificación es sencilla y rápida, no requiere de protocolos previos o pre-tratamientos. Los análisis se pueden realizar bajo condiciones normales de temperatura y presión. Los posibles elementos que pueden identificarse en una cerámica son: Al, Ba, C, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, O, P, Pb, Si, Sn, Ti, y Zn, según lo mencionado por Anzano *et al.* (2015), por lo que el rango espectral de análisis debe ser amplio, generalmente entre 200-900 nm (Anzano *et al.*, 2015).

En este tipo de matrices es fundamental obtener datos reproducibles, por ende varios puntos de la superficie de la muestra deben ser enfocados con la radiación láser, obteniendo de tal forma tantos espectros como puntos enfocados y número de veces que se enfocó sobre un mismo punto (López *et al.*, 2005).

- **Desarrollo analítico de LIBS en cerámicas**

Título del artículo: Analysis of Roman-Hispanic Archaeological Ceramics using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.

Autores: Jesús Anzano, Sonia Sangüesa, Justiniano Casas-González, M. Ángeles Magallón, Miguel Escudero, Jamil Anwar y Umer Shafique.

Revista: Analytical Letters. Vol. 48:10 (2015). Pág. 1638-1643.

El análisis de cerámicas arqueológicas permite conocer aspectos relacionados a su composición, origen y época a la que perteneció, para lo cual es necesario cualificar y cuantificar su composición elemental sin destruir la muestra.

Los fragmentos de cerámicas de la cultura española-romano halladas en Huesca, fueron analizadas cualitativamente enfocando de forma directa el haz láser sobre su superficie, dicho análisis se lo lleva a cabo mediante la identificación de las líneas de emisión de cada uno de los elementos detectados. En cambio, el análisis cuantitativo requiere de la elaboración de pastillas con una pequeña cantidad de la muestra de cerámica, ya que es necesaria la homogenización total de la misma, así como es imprescindible la elaboración de una curva de calibración para el elemento que se desea determinar. En este análisis, la presencia de efecto matriz puede ser evaluada mediante curvas de calibración del elemento en matrices diferentes a la cerámica como: grafito, celulosa, CaCO_3 ; y puede ser minimizada por métodos convencionales como la adición de un estándar de concentración conocida.

○ **Desempeño LIBS en análisis de cerámicas arqueológicas:**

Exactitud y Precisión. - La exactitud y precisión de los análisis cuantitativos LIBS en el análisis de cerámicas podría verse afectado debido a interferencias por efecto matriz de la muestra, no obstante, se pueden usar métodos que ayuden a corregirlas y mejorar el desempeño del análisis, con lo cual se puede establecer que:

1. La exactitud de LIBS en el análisis de cerámicas es muy buena, tal es el caso del hierro (Fe) cuyas concentraciones obtenidas en una muestra certificada de la misma matriz son aproximadas al valor real certificado.
2. La precisión del sistema, para el análisis de cerámicas, es mejorada mediante la repetición de enfoques de radiación láser en diferentes partes de la superficie analizada, por lo tanto, cada punto de las curvas de calibración es un promedio del número de disparos láser.

Versatilidad de la técnica para análisis de cerámicas. - Una de las grandes ventajas de LIBS es su versatilidad, ya que el equipo LIBS puede ser enfocado mediante microscopios, que ayudan en el enfoque a distancias remotas permitiendo, de tal forma, mantener las condiciones de medida y preservando de mejor forma la cerámica analizada.

Si se trata de una cerámica coloreada por la presencia de pigmentos esta técnica permite el análisis por capas, es decir, que se puede determinar la composición elemental tanto de la capa externa (pigmento) como de la interna (arcilla), obteniendo su perfil de profundidad (*depth profile*).

Conclusión sobre LIBS en análisis de cerámicas arqueológicas

El análisis elemental de cerámicas mediante LIBS permite determinaciones cualitativas y cuantitativas. Las determinaciones cualitativas no presentan mayor inconveniente en su análisis, ya que tan solo requiere de la identificación de líneas características de cada elemento presente. En cambio, el análisis cuantitativo se ve interferido por el efecto matriz de las muestras que es uno de los principales contra tiempos de esta técnica, pero que a su vez puede ser corregido a través del uso de estándares con matrices idénticas a las de cerámica, permitiendo obtener buenos resultados.

5.2.2 ANÁLISIS DE METALES Y ALEACIONES ARQUEOLÓGICOS

- **Generalidades**

LIBS es una excelente técnica para el análisis de metales y aleaciones metálicas de tipo arqueológico como esculturas, herramientas, armas, utensilios para el hogar, joyas y monedas, los cuales eran manufacturados tradicionalmente con cobre, bronce y hierro (estos metales eran los más comunes en épocas antiguas) y también con plomo y zinc. Además, se utilizaba metales preciosos como aleaciones de plata y de oro para joyería y decoración de ciertos objetos los cuales eran de uso exclusivo.

Dichos artefactos, están constituidos por una matriz metálica (componente mayoritario) y por elementos en cantidades traza los cuales son fácilmente identificados y cuantificados mediante LIBS, técnica que permite una rápida identificación del tipo de metal o aleación utilizada en la fabricación del objeto facultando de tal forma su clasificación. Por otro lado, su determinación cuantitativa revela información valiosa acerca de la tecnología metalúrgica,

período de producción, y, posiblemente, la procedencia de las materias primas utilizadas (Demetrios, Giakoumaki y Melessanaki, 2007).

Los objetos metálicos y aleaciones también pueden ser analizados a “profundidad”, es decir la determinación de la composición superficial e interna se puede realizar mediante un número definido de disparos láser sobre un mismo punto con intervalos de tiempo establecido (en microsegundos). Cada disparo ablaiona una capa del material de aproximadamente 1-2 μm de espesor, de esta manera se obtendrán tantos espectros como el número de disparos realizados. Es común encontrarse con metales recubiertos de óxido o capas de corrosión difíciles de limpiar, en lo que LIBS no halla inconveniente para efectuar el análisis (Agresti, Mencaglia y Siano 2009; Corsi et al. 2005).

- **Desarrollo analítico de LIBS en metales y aleaciones**

Título del artículo: Archaeometric Analysis of Ancient Copper Artefacts by Laser Induced Breakdown Spectroscopy Technique

Autores: Michela Corsi, Gabriele Cristoforetti, Marcella Giuffrida, Montserrat Hidalgo, Stefano Legnaioli, Leonardo Masotti, Vincenzo Palleschi, Azenio Salvetti, Elisabetta Tognoni, Chiara Vallebona, and Alessandro Zanini.

Revista: Microchim Acta, Vol. 152 (2005). Pág. 105–111.

El objetivo principal del análisis de artefactos metálicos arqueológicos es diferenciar y vincular la producción artesanal específica de diferentes áreas metalúrgicas caracterizadas por algunas particularidades como ciertos metales traza.

Para el análisis de las muestras metálicas arqueológicas de cobre se enfoca la radiación de láser pulsado Nd: YAG (1064 nm), directamente sobre su superficie con lo cual se generan líneas de emisión que se detectan a través de un dispositivo CCD (la banda de detección espectral, empleada en el estudio de cobre va de 200 a 800 nm). La radiación de los pulsos láser tiene energía de 20 mJ, la cual es suficiente para no estropear el artefacto bajo análisis. Por otro lado, una vez detectadas las líneas emitidas se lleva a cabo la identificación de cada una de ellas usando una base datos certificada (por lo general la correspondiente al NIST).

Una vez identificadas las líneas características de cada elemento presente en la muestra estas fueron cuantificadas utilizando CF-LIBS, método que permite caracterizar muestras con matrices complejas sin usar curvas de calibración y excluyendo interferencias debidas al efecto matriz. Esta modalidad LIBS proporciona resultados con mejores exactitud y precisión que los métodos basados en estándares.

○ **Desempeño LIBS en análisis elemental de artefactos arqueológicos de metal:**

Los elementos detectados y considerados para la cuantificación en el metal bajo análisis, en el cual se conoce que el elemento mayoritario de su composición es cobre (Cu), son: Ag, Al, As, Ca, Fe, Mg, Na, Pb, Sb y Si.

Precisión. - CF-LIBS permite obtener análisis cuantitativos precisos, ya que mediante este método las interferencias por efecto matriz son superadas debido a que parámetros experimentales como intensidad del láser, posición de la

muestra, homogeneidad de la superficie no afectan, en lo posible, a la precisión del mismo.

Versatilidad de la técnica para análisis de metales y aleaciones arqueológicos. - Como ya se mencionó, lo importante de un análisis en muestras o artefactos arqueológicos es conservarlo lo más intacto posible. Con éste fin, la técnica LIBS puede reducir la potencia del haz láser (alrededor de 20mJ) de tal forma que se minimiza aún más la destrucción superficial de la pieza ya que el área expuesta al láser será más pequeña, esto se logra mediante filtros neutrales. Se puede lograr un enfoque suave del haz láser haciéndolo atravesar un lente de microscopio antes de incidir sobre la muestra, con lo que el impacto no será directo. Estos dos factores dan como resultado formación de cráteres muy pequeños con diámetros menores a 10 μm , sobre la superficie, completamente imperceptibles por el ojo humano.

Conclusión sobre LIBS en análisis de cerámicas arqueológicas

1. LIBS es la técnica idónea para análisis de artefactos o piezas arqueológicas, sobre todo por la gran ventaja de conservar la muestra sin destrucción aparente.
2. El uso del método CF-LIBS en el análisis de artefactos arqueológicos de metal permite excluir interferencia debidas al efecto matriz, por lo tanto los datos que se obtienen en la cuantificación son más exactos y precisos en relación al método mediante el cual se usa curvas de calibración; por lo tanto, el método CF-LIBS es una excelente alternativa para la caracterización de elementos desconocidos, ya que no requiere de

estándares de referencia y las interferencias por efecto matriz son descartadas.

5.3 APLICACIONES EN LIMPIEZA DE SUPERFICIES

La técnica LIBS además de ser utilizada para el análisis elemental en diversos campos también sirve como herramienta de diagnóstico en procesos de limpieza superficial por ablación láser.

La limpieza láser se basa en el enfoque de la radiación láser sobre la superficie que se desea remover, ésta la absorbe provocando calentamiento y evaporación de dicho material (Figura 9). El material base o sustrato no absorbe la energía de la radiación ya que se realiza un ajuste de la densidad de potencial del haz incidente, tomando en cuenta el umbral de absorción de dicho material (Dickmann *et al.*, 1999; Maier, 2007).

Así mismo, LIBS puede monitorear de manera constante el proceso para el cual se obtiene un perfil de profundidad del material, definiendo los constituyentes no deseables presentes en la superficie tratada (la composición del sustrato es diferente a la composición de la suciedad); a continuación, se aplica la limpieza con el láser específico (Q-Switched Nd: YAG, excimer, etc. según la aplicación) y se controla la desaparición del material indeseado (suciedad) mediante varios espectros LIBS, garantizando de tal forma una limpieza eficaz sin afectar el sustrato. En otras palabras, los procesos de limpieza láser son controlados automáticamente mediante el control de emisión del plasma (Orzi y Bilmes, 2004; Maier, 2007).

El acoplamiento de la limpieza láser con espectroscopía LIBS para el proceso de remoción de impurezas, proporciona información importante acerca de

las condiciones experimentales óptimas que deben ser seleccionadas para lograr un procedimiento de limpieza adecuado.

Por otro lado, cuando LIBS es utilizado como herramienta en limpieza de superficies termina constituyéndose en una técnica destructiva, puesto que para realizar los monitoreos y dar diagnósticos utiliza la misma columna de vapor que se crea debido a la limpieza, por lo tanto se nota la destrucción de las impurezas que han sido analizadas (Anglos *et al.*, 2006).

5.3.1 LIMPIEZA Y DETERMINACIÓN DE SUCIEDAD SUPERFICIAL EN LÁMINAS DE ACERO

▪ Generalidades

El acero es una aleación de hierro con aproximadamente 1% de carbono, pudiendo contener otros elementos, tales como manganeso. Se caracteriza por ser duro y resistente a la corrosión, siendo muy requerido en diversos campos de la industria. Su fabricación requiere de varias etapas, siendo la limpieza y control de impurezas de su superficie una de ellas, puesto que el producto final de acero obtenido debe ser absolutamente inerte de tal forma que no haya ningún tipo de perjuicio al ser usado sobre todo en campos donde su exposición con otros materiales o productos es directo, como por ejemplo, en la industria de alimentos (Kolb, 2016; Bilmes y Orzi, 2004).

La limpieza, medición y caracterización de la suciedad presente en las superficies de láminas de acero puede llevarse a cabo a través de LIBS ya que permite establecer e identificar cuáles son los elementos que la constituye (grasa, metales entre otros), de tal forma que, si se registra la existencia de componentes anómalos o poco comunes se pueda indagar su origen y controlarlos,

posibilitando la percepción del grado de limpieza láser que se efectúa en tiempo real e *in-situ* (Boué-Bigne, 2008).

- **Desarrollo analítico de LIBS en limpieza y determinación de suciedad superficial en láminas de acero**

Título del artículo: Identification and Measurement of Dirt Composition of Manufactured Steel Plates Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.

Autores: Daniel J. O. Orzi y Gabriel M. Bilmes

Revista: Applied Spectroscopy, Vol. 58 (12). 2004. Pág. 1475-1480.

La determinación de la composición de suciedad en la fabricación de láminas de acero tiene la finalidad de comprobar y controlar la calidad del proceso, ya que la presencia de ciertos elementos en las películas de impurezas puede deberse a fallos o mal funcionamiento de las etapas anteriores de procedimiento de fabricación las cuales podrían afectar a tratamientos posteriores como la pintura.

La determinación de los componentes de películas de suciedad en una superficie sólida debe ser realizada de tal forma que se evite cualquier influencia del haz láser sobre el sustrato. Por lo tanto, primeramente, se debe establecer los valores de la luz de enfoque láser (valores que estarán por debajo del umbral de ablación del acero), los cuales deben ser los idóneos para generar un plasma solo de las especies que constituyen la suciedad mas no de las que constituyen el sustrato de acero.

El enfoque del flujo láser sobre las impurezas superficiales provoca la generación de un plasma cuyos constituyentes son registrados a través de un espectro el cual es analizado mediante espectros de referencia. Los elementos que van a constituir un espectro de referencia son escogidos bajo el criterio de cuáles son las especies que se espera encontrar como residuo del proceso de fabricación del sustrato, en el caso del acero se esperaría encontrar principalmente hierro. Dichos espectros de referencia deben ser adquiridos bajo las mismas condiciones experimentales en las que se obtuvieron los espectros de los residuos o suciedad.

Por otra parte, la detección de las líneas de emisión emitidas por el plasma LIBS se puede llevar a cabo inmediatamente luego de su emisión sin retardos, atenuando el fondo de luz continua a través de un método que selecciona la luz emitida por la región del plasma que está cerca de la superficie de la que está lejos de ella, y recogiendo únicamente ésta última.

- **Desempeño LIBS en análisis elemental de suciedad en láminas de acero:**

Versatilidad. - La principal característica que cabe resaltar en esta aplicación de LIBS es su gran versatilidad, ya que se adapta fácilmente a los procesos de producción sin que estos alteren su curso normal, por ende, es capaz de monitorear componentes en línea, con las etapas de producción industrial, es decir en tiempo real.

Conclusión sobre LIBS en determinación de suciedad en láminas de acero.

La técnica LIBS puede ser empleada para control de calidad en procesos de producción o fabricación ya que ofrece análisis en tiempo real, *in-situ*, con

bajos límites de detección y sin la necesidad de pretratamientos, sus análisis cualitativos y semi-cuantitativos son rápidos y fiables, por lo tanto, esta técnica es adecuada para llevar a cabo controles de calidad industrial.

5.3.2 LIMPIEZA DE SUPERFICIES DE MÁRMOL

- **Generalidades**

La limpieza láser elimina recubrimientos, contaminantes, óxidos, y otros residuos sin el uso de disolventes ni abrasivos por lo que no se generan residuos secundarios. Permite preservar superficies de obras expuestas al estrés ambiental. Se puede llevar a cabo mediante un control en línea utilizando espectroscopía LIBS, obteniendo información sobre la composición de la capa que se desea retirar. Dicha composición es obviamente diferente a la del sustrato (Cooper, 2005).

Un sistema de limpieza láser puede ser combinado con un equipo LIBS portátil basándose en la misma fuente de radiación (por ejemplo, láser de estado sólido Nd: YAG), para establecer de tal forma el control en línea de la limpieza realizada. La eficacia del proceso de limpieza se controla siguiendo la desaparición de los espectros de LIBS de los elementos correspondientes a la deposición (suciedad), durante disparos sucesivos de láser.

Se puede obtener un perfil de profundidad de las impurezas, el mismo que ayuda a determinar el espesor óptimo de suciedad a ser retirado durante el proceso de limpieza. Es decir, el perfil de profundidad de las muestras permite controlar la eficacia de limpieza láser y determinar el punto correcto cuando el proceso debe ser interrumpido. Los elementos detectados generalmente se

encuentran en trazas y son los causantes de la degradación de objetos (Colao *et al.*, 2004; Bilmesc, Orsetti y Pérez, 2010).

El material vaporizado por el láser es capturado y filtrado *in situ* por un sistema de extracción de humo sin emisiones, garantizando que los alrededores del área de trabajo no sean contaminados y no es necesaria una limpieza posterior (Materias primas abrasivas, S.L., 2014).

- **Desarrollo analítico de LIBS en limpieza de superficies de mármol**

Título del artículo: LIBS used as a diagnostic tool during the laser cleaning of ancient marble from Mediterranean areas

Autores: F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Morone, A. Santagata, A. Giardini.

Revista: Applied Physics A, Vol. 79. 2004. Pág. 213–219.

El diagnóstico LIBS para la limpieza láser efectuada sobre una superficie tiene el objetivo principal de proporcionar información sobre la composición del material extraño al sustrato antes, durante y después de la limpieza, permitiendo controlar la efectividad de dicho proceso; en otras palabras, la caracterización espectroscópica de la superficie de la muestra permite controlar el proceso de limpieza láser.

La limpieza láser de superficies de mármol requiere de la afluencia de luz láser de 355 nm, que es el tercer armónico que puede proporcionar un láser Nd:YAG; los componentes que se espera ablacionar sobre la superficie en cuestión son detectados en un rango que va desde 230-700 nm (correspondiente a la región UV-visible). Los pulsos láser para la ablación son dirigidos hacia diferentes puntos de la superficie con el fin de minimizar la falta de homogeneidad superficial

lo cual a su vez ayuda en el mejoramiento de la reproducibilidad de las mediciones.

Por otro lado, la recolección de datos correspondientes a las líneas de emisión de los componentes removidos, es apoyada por un dispositivo de retraso que permite disminuir el *background* debido a la presencia de luz continua. El análisis cualitativo se efectúa mediante el reconocimiento de dichas líneas en un espectro de referencia (base de datos); mientras que el análisis cuantitativo se lleva a cabo con la realización de curvas de calibración.

- **Desempeño LIBS en limpieza de superficies de mármol**

Versatilidad. - La versatilidad de LIBS permite el monitoreo de procesos de limpieza de superficies de mármol expuestas al estrés ambiental, permitiendo realizar perfiles de profundidad para comprobar la efectividad de la limpieza.

Rapidez.- Obtención de datos confiables se encuentra sobre los 2 segundos el cual es un buen tiempo ya que permite realizar sucesivas series de análisis.

Reproducibilidad. - La homogeneidad de la superficie influye en la precisión del método. Cuanto más homogénea es, mayor es la precisión del análisis. Cuando el grado de homogeneidad de una superficie es muy bajo se realiza enfoques en diversos puntos de la muestra mediante un soporte giratorio, a excepción de cuando se requiere obtener perfiles de profundidad. Se obtendrán diversos espectros los mismos que son promediados mejorando su precisión.

Conclusión sobre LIBS en el diagnóstico de procesos de limpieza láser.

1. La técnica LIBS proporciona resultados pertinentes para el seguimiento de los procesos de limpieza mediante la determinación adecuada de marcadores elementales presentes en la superficie en cuestión a nivel de trazas.
2. Permite realizar análisis estratificados de las impurezas presentes, lo cual da a conocer el grado de profundidad a la que se puede llevar a cabo la limpieza sin afectar el sustrato.
3. Los análisis efectuados arrojan datos de forma rápida y con gran reproducibilidad incluso de elementos en cantidades traza, lo que hace que esta técnica sea la herramienta adecuada para monitoreo de limpieza láser de superficies que incluso requieran de restauración.

6 CONCLUSIONES

1. La espectroscopía de plasma inducida por láser LIBS es una técnica de emisión óptica, la cual permite analizar muestras en estado sólido, líquido o gaseoso a través de la generación de un plasma que está constituido con la misma estequiometría de las especies químicas que conforman la muestra bajo análisis.
2. El campo de aplicación LIBS es muy amplio, ya que puede realizar análisis elemental en diversas matrices, ya sean estas orgánicas e inorgánicas. Además, por su carácter no destructivo, por su no requerimiento de tratamientos previos de la muestra, por su capacidad de análisis *in-situ* y bajo costo, la han considerado como una técnica emergente en los laboratorios de análisis químico y procesos de control de calidad en línea.
3. Las aplicaciones LIBS en análisis forense se han estado llevando a cabo para discriminar distintos tipos de evidencias, y su desempeño ha sido favorable en análisis de vidrios y pinturas. En este campo es en el que LIBS ha ido posicionando cada vez más debido a sus ventajas, entre las que resalta sobre todo a su bajo costo.
4. En el campo arqueológico la técnica LIBS es muy útil ya que permite el análisis, limpieza, restauración y conservación de materiales e incluso admite la obtención de perfiles de profundidad de las muestras sin que estas sufran daño aparente.
5. LIBS es considerada como una herramienta para la limpieza láser de superficies, puesto que mediante ésta se puede monitorear y diagnosticar los procesos de limpieza e incluso efectuar un control de calidad en etapas de producción o fabricación.

7 RECOMENDACIONES

- Se recomienda a los laboratorios de Criminalística y de Patrimonio Cultural de nuestro país considerar las ventajas de realizar análisis mediante LIBS ya que de esta manera podrán abaratar costos a la vez que contribuirán con el medio ambiente al no usar solventes orgánicos.
- Se propone a las industrias aplicar la técnica LIBS en sus procesos de control de calidad, ya que de esta manera obtendrán resultados en línea muy favorables con lo que ahorrarán tiempo y capital.
- Se plantea incluir en las mallas curriculares la enseñanza de técnicas prometedoras como LIBS, puesto que su conocimiento permitirá mejorar el desempeño de analistas químicos.

8 BIBLIOGRAFÍA

Agresti, J., Mencaglia, A. y Siano, S., 2009. **Development and application of a portable LIPS system for characterising copper alloy artefacts.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [en línea]: 395 (7), pp. 2255-2262, 2009. [Fecha de consulta: 17 de junio del 2016]. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-009-3053-9>. ISSN 1618-2642.

Alañón, A. **Nuevos métodos fotométricos y fluorimétricos de determinación de penicilinas.** 2da. ed. Murcia: Compobell, S. L., 1993. 512 p.

Allepuz, C., Rioja, C. y Rioja, L. **Láser.** Hidronefrosis congénita. Madrid: Complutense de Madrid, 1994. p. 499-508.

Almirall, J., Gornushkin, I., Heitmann, U., Omenetto, N., Rodriguez-Celis, E., Smith, B. y Winefordner, J. **Laser induced breakdown spectroscopy as a tool for discrimination of glass for forensic applications.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [en línea]: 391 (5), pp. 1961-1968. 2008. [Fecha de consulta: 8 de junio del 2016]. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-008-2104-y>. ISSN 1618-2642.

Alvira, F. Espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial. Disertación (Doctorado en Ciencias Químicas). La Plata, Uruguay, Universidad Nacional de La Plata, 2010, 133 p.

Anglos, D., Fotakis, C. y Georgiou, S., 2008. **Photons in the service of our past: lasers in the preservation of cultural heritage.** *Contemporary Physics* [en línea]: 49 (1), pp. 1-27, 2008. [Fecha de consulta: 28 de junio del 2016]. Disponible en:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00107510802038398>. ISSN 0010-7514.

Anglos, D., Fotakis, C., Melessanaki, K. y Stringari, C. **Laser Cleaning and Spectroscopy: A Synergistic Approach in the Conservation of a Modern Painting**. *Laser Chemistry* [en línea]: pp. 1-5, 2006. [Fecha de consulta: 17 de junio del 2016]. Disponible en: <http://www.hindawi.com/archive/2006/042709/abs/>. ISSN 0278-6273.

Anzano, J., Beguería, J., Bonilla, B., Casas-González, J., Cunya, E., y Lasheras, R. **Analysis of Pre-Hispanic Archaeological Samples Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)**. *Analytical Letters* [en línea]: 42 (10), pp. 1509-1517, 2009. [Fecha de consulta: 19 de junio del 2016]. [Fecha de consulta: 20 de junio del 2016]. Disponible en: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00032710902954466>. ISSN 0003-2719.

Anzano, J., Bello, C., Lasheras, R. **Espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS): una técnica emergente en la química analítica**. *Ciencia*: 18 (3), pp. 179 - 187, 2010.

Anwar, J., Anzano, J., Casas-González, J., Escudero, M., Magallón, M., Sangüesa, S., y Shafique, U. **Analysis of Roman-Hispanic Archaeological Ceramics using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**. *Analytical Letters* [en línea]: 48 (10), pp. 1638-1643, 2015. [Fecha de consulta: 15 de junio del 2016]. Disponible en: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00032719.2014.996813>. ISSN 0003-2719.

Betancourt, P., Demetrios, A., Ferrence, S., Mateo, M. y Melessanaki, K. The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. **Applied surface science**, 197 (198): páginas 156-163, 2002.

Bilmes, G. y Orzi, D. **Identification and Measurement of Dirt Composition of Manufactured Steel Plates Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**. *Applied Spectroscopy* [en línea]: 58 (12), pp. 1475-1480. 2004. [Fecha de consulta: 27 de junio del 2016]. Disponible en: <http://asp.sagepub.com/lookup/doi/10.1366/0003702042641425>. ISSN 00037028.

Bilmes, G., Orsetti, A. y Pérez, N. LIBS y limpieza con láser aplicada a la conservación de objetos rescatados de la corbeta HMS Swift. **Revista Cubana de Física**, 27 (1): páginas 80-83, 2010.

Blanco, F., Cabanzo, R., Mejía, E., Ortiz, B., Padilla, D. Y Ramírez, O. Análisis de carbones por espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) y plasma generado por acoplamiento inductivo (LA-ICP-AES). **Revista Colombiana de Física**, 38 (4): páginas 1359-1362, 2006.

Boué-Bigne, F. **Laser-induced breakdown spectroscopy applications in the steel industry: Rapid analysis of segregation and decarburization**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [en línea]: 63 (10), pp. 1122-1129. 2008. [Fecha de consulta: 2 de julio del 2016]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854708002449>. ISSN 05848547.

Burton, J. y Price, T. **Archaeological Chemistry**. An Introduction to Archaeological Chemistry [en línea]. New York, NY: Springer New York, 2011. [Fecha de consulta: 14 de junio del 2016]. Disponible en:

<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-6376-5_1> [Fecha de consulta: 20 de junio].

Castro, D. Termodinámica del plasma. **Ingeniería & Desarrollo**, 2: 23-27, 1997.

Clark, M. Pinturas y pigmentos. **The paint research association**, 2016.

Control no destructivo CND, **Espectrómetro Analizador Láser LIBS - Rigaku Katana**. [en línea]. 2016. [Fecha de consulta: 30 junio 2016]. Disponible en: <http://www.controlnodestructivo.com/espectrometro-láser-libs.php>.

Colao, F., Fantoni, R., Giardini, A., Lazic, V., Morone, A. y Santagata, A. **LIBS used as a diagnostic tool during the laser cleaning of ancient marble from Mediterranean areas**. Applied Physics A [en línea]: (79) 2, pp. 213-219. 2004. [Fecha de consulta: 29 de junio del 2016]. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/s00339-004-2649-3>. ISSN 0947-8396.

Cornago, M. y Esteban, S. **Química forense**. Madrid: UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2016. 94 p.

Cooper, M. **Introducción a la limpieza con láser**. Madrid: Akal, 2005. 98 p.

Corsi, M., Cristoforetti, G., Giuffrida, M., Hidalgo, M., Legnaioli, S., Masotti, L., tyPalleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E., Vallebona, C. y Zanini, A. **Archaeometric Analysis of Ancient Copper Artefacts by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique**. Microchimica Acta [en línea] 152 (12), pp. 105-111. 2005. [Fecha de consulta: 25 de junio del 2016]. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/s00604-005-0388-6>. ISSN 0026-3672.

Cremers, D. y Radziemski, L. **Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 275 p.

CVI Melles Griot. Basic laser principles. **All Things Photonic: The CVI Melles Griot Technical Guide**, 2 (1). 2009.

- Dell'aglio, M., Gaudiuso, R., Giacomo, A., Pascale, O. y Senesi, G. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental. **Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results. Sensors** [en línea]: 10 (8), pp. 7434-7468. 2010. [Fecha de consulta: 22 de junio del 2016]. Disponible en: <http://www.mdpi.com/1424-8220/10/8/7434/>. ISSN 1424-8220.
- Demetrios, A., Giakoumaki, A. y Melessanaki, K. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 387 (3): páginas 749–760, 2007.
- Dickmann, K., Hildenhausen, J., Klein, S., Lehmkuhl, T., Stratoudaki, T. y Zafirooulos, V. **Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line control of laser cleaning of sandstone and stained glass.** Applied Physics A: Materials Science & Processing [en línea]: 69 (4), pp. 441-444. 1999. [Fecha de consulta: 30 de mayo del 2016]. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/s003390051029>. ISSN 0947-8396.
- Ding, Y., Qiao, S., Tian, D., Yang, G. y Yao, L. **A Review of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Geological Materials.** Applied Spectroscopy Reviews [en línea]: 50 (1), pp. 1-26. 2015. [Fecha de consulta: 22 de mayo del 2016]. Disponible en: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/05704928.2014.911746>. ISSN 0570-4928.
- Dold, C., Wegener, K. y Weingärtner, E. **Laser Ablation. CIRP Encyclopedia of Production Engineering** [en línea]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. Disponible en: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-20617-7_6474 [Fecha de consulta: 23 de mayo del 2016]

East, L.J. y Hark, R.R. 2014. Forensic Applications of LIBS. En: S. MUSAZZI y U. PERINI (eds.). **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy** [en línea]. Heidelberg: Springer, 2014. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-45085-3_14> [Fecha de consulta: 18 de mayo del 2016].

Eggins, S., El-Deftar, M., Foster, S., Lennard, C., Robertson, J., y Speers, N. Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian window glass. **Forensic Science International** [en línea]: 241, pp. 46-54. 2014. [Fecha de consulta: 18 de junio del 2016]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379073814001960>. ISSN 03790738.

El-Deftar, M., Lennard, C., Robertson, J. Forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy for the discrimination of questioned documents. **Forensic Science International** [en línea]: 254, pp. 68–79. 2015. [Fecha de consulta: 1 de julio del 2016]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379073815002716>. ISSN 03790738.

Foresta, A. **LIBS analysis of twelve bronze statues displayed in the National Archaeological Museum of Crotona**. *Optica Pura y Aplicada* [en línea]: 45 (3), pp. 277-286. 2012. [Fecha de consulta: 11 de junio del 2016]. Disponible en: http://www.sedoptica.es/Menu_Volumenes/Pdfs/OPA45-3-277.pdf. ISSN 21718814.

Fridman, A. **Plasma Chemistry**. New York: Cambridge University Press, 2008. 981 p.

Garay, J. **Efecto de la inserción de nano partículas cristalinas en la tenacidad a la fractura del vidrio sódico-cálcico**. Tesis (Masterado en Ciencias de la Ingeniería Mecánica). San Nicolás de los Garza, N. L. Universidad Autónoma de Nueva León, 2011, 136 p.

Genc, B., Sinmaz, M. y Tülek, F. **Composition analysis of medieval ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)**. Applied Physics A [en línea], vol. 122, no. 5, pp. 557. 2016. [Fecha de consulta: 22 de junio del 2016]. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/s00339-016-0085-9>. ISSN 0947-8396.

Gondal, M., Nasr, M., Ahmed, M., Yamani, Z. y Alsalhi, M. **Detection of lead in paint samples synthesized locally using-laser-induced breakdown spectroscopy**. Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering [en línea]: 46 (1), pp. 42-9. 2011. [Fecha de consulta: 19 de junio del 2016]. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21104494>. ISSN 1532-4117.

Griful, E., Canela, M. **Gestión de calidad**. Barcelona: Universidad Politecnica de Catalunya, 2002. 230 p.

Guiraldo, S. 2015. **Tecnología LIBS subacuática. Investigación, desarrollo y aplicación al estudio de materiales arqueológicos sumergidos**. Tesis (Doctorado). Málaga, Universidad de Málaga, 2015, 348 p.

Gutiérrez, J. y Zuccardi, G. **Informática forense**. 2006. 17 p.

Harris, D. **Análisis Químico Cualitativo**. 3era. ed. Barcelona: Reverté, 2007. 560 p.

Hill, J. y Kolb, D. **Química para el nuevo milenio**. 8ª. ed. New Jersey: Prentice Hall Hispanoamericana, 1999. 704 p.

Jaimes, E. **Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS)**. Tesis (Título de Físico). Bucaramanga, Colombia, Universidad Industrial de Santander, 2005, 46 p.

Kim, T., Nguyen, B., Minassian, V. y Lin, C. **Paints and coatings monitored by laser-induced breakdown spectroscopy**. Journal of Coatings Technology and Research [en línea]: 4 (3), pp. 241-253. 2007. [Fecha de consulta: 14 de junio del 2016]. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-007-9029-9>. ISSN 1547-0091.

Kolb, D. **Metal roofing sheets**. [en línea]. Disponible en: <http://www.chemistryexplained.com/St-Te/Steel.html> [Fecha de consulta: 1 de junio del 2016].

López, A., Nicolás, G., Mateo, M., Piñón, V., Ramil, A. y Yáñez, A. **Análisis de cerámicas romanas Terra Sigillata mediante espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIPS)**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio [en línea]: 44 (6), pp. 373-378. 2005. [Fecha de consulta: 23 de junio del 2016]. Disponible en: [http://boletines.secv.es/upload/2007011792509.44\[6\]373-378.pdf](http://boletines.secv.es/upload/2007011792509.44[6]373-378.pdf). ISSN 2173-0431.

Lucas, A. **Forensic chemistry**. London: Edward Arnold & . CO., 1921. 263 p.

Maier, I. Técnicas de limpieza y análisis superficial con láser. **Revista SAM (Asociación Argentina de Materiales)**, 4 (2): páginas 2-7, 2007.

Materias primas abrasivas, S.L. (MPA). **Tecnología láser para limpieza, decapado y preparación de superficies**. [en línea]. Barcelona, 2014, Disponible en:

<http://mpa.es/sites/default/files/pdf/mpaláser_-_intro_limpieza_láser.pdf>

[Fecha de consulta: 2 de julio del 2016].

Mcintee, E., Viglino, E., Rinke, C., Kumor, S., Ni, L. y Sigman, M. **Comparative analysis of automotive paints by laser induced breakdown spectroscopy and nonparametric permutation tests**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [en línea]: 65 (7), pp. 542-548. 2010. [Fecha de consulta: 21 de junio del 2016]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854710001345>. ISSN 05848547.

Miziolek, A.W., Palleschi, V. y Schechter, I. **Laser induced breakdown spectroscopy**. Fundamentals and application. 1era. ed. New York: Cambridge University Press. 2006. 615 p.

Molineros, C. Estudio de las condiciones físicas necesarias de la evolución de un plasma LIBS para la implementación de un método de análisis cuantitativo sin calibración (Calibration-Free LIBS). *Disertación (Título de Físico)*. Quito, Ecuador, Escuela Politécnica Nacional, 2014, 102.

Müller, K. y Stege, H. Evaluation of the analytical potential of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the analysis of historical glasses. **Archaeometry**, 45 (3): páginas 421–433, , 2003.

Musazzi, S. y Perini, U. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy** [en línea]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Springer Series in Optical Sciences, 2014. Disponible en: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-45085-3>> [Fecha de consulta: 23 de mayo del 2016].

- Noll, R. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Fundamental and Applications.** [en línea]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. Disponible en: < <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-20668-9>> [Fecha de consulta: 8 de julio del 2016].
- Palet, A. **Identificación química de pigmentos artísticos.** Barcelona: Universitat de Barcelona, 1997.
- Pérez, A. **Análisis elemental semi-cualitativo de la composición química de cerámicas arqueológicas usando la técnica LIBS.** Disertación (Título de Físico). Quito, Ecuador, Escuela Politecnica Nacional del Ecuador, 2009, 93 p.
- Rai, S., Rai, N., Rai, A. y Chattopadhyaya, U. **Rare earth elements analysis in archaeological pottery by laser induced breakdown spectroscopy.** Spectroscopy Letters [en línea]: 49 (2), pp. 57-62. 2016. [Fecha de consulta: 12 de junio del 2016]. Disponible en: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00387010.2015.1072094>. ISSN 0038-7010.
- Rodríguez, M. y Winefordner, J., 2007. Análisis forense elemental del vidrio. **Revista de Química**, páginas:15-20, 2007.
- Sharp, D. **Chemical Composition of Commercial Glasses.** Industrial & Engineering Chemistry [en línea]: 25 (7), pp. 755-764. 1933. [Fecha de consulta: 17 de junio del 2016]. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50283a011>. ISSN 0019-7866.
- Sierra, I., Gómez, S., Pérez, D., Morante, S. **Análisis instrumental. Vol. 1.** España: Netbiblo, S. L., 2010.
- Sigman, M. **Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy to Forensic Science: Analysis of Paint and Glass Samples** [en línea]. Orlando:

Department of Justice, 2010. Disponible en: <https://www.ncjrs.gov/pdffiles1/nij/grants/232135.pdf> [Fecha de consulta: 29 de junio del 2015].

Skoog, D., y West, D., Holler, J., Crouch, S. **Fundamentos de química analítica**. 8va. ed. Thomson, 2005.

Skoog, D., y West, D., Holler, J., Crouch, S. **Fundamentals analytical chemistry**. 9na. ed. Thomson, 2014.

Trading Standards Institute (TSI), G., 2014. **Analyzing glass with laser induced breakdown spectroscopy**. *Application Note LIBS* [en línea], Disponible en: http://www.tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Application_Notes/LIBS_Direct_Glass_Sampling_LIBS-027-US-web.pdf.

Unnikrishnan, V., Mridul, K., Nayak, R., Alti, K., Kartha, V., Santhosh, C., Gupta, G. y Suri, B. **Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative elemental analysis of materials**. *Pramana* [en línea]: 79 (2), pp. 299-310. 2012. [Fecha de consulta: 17 de junio del 2016]. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/s12043-012-0298-1>. ISSN 0304-4289.

Zwilling, M. **Analysis of white latex paints using laser induced breakdown spectroscopy for forensic applications**. Tesis (Master of Science in Chemistry and Biochemistry). Miami, USA, Florida International University, 2014, 56 p.

9 FIGURAS

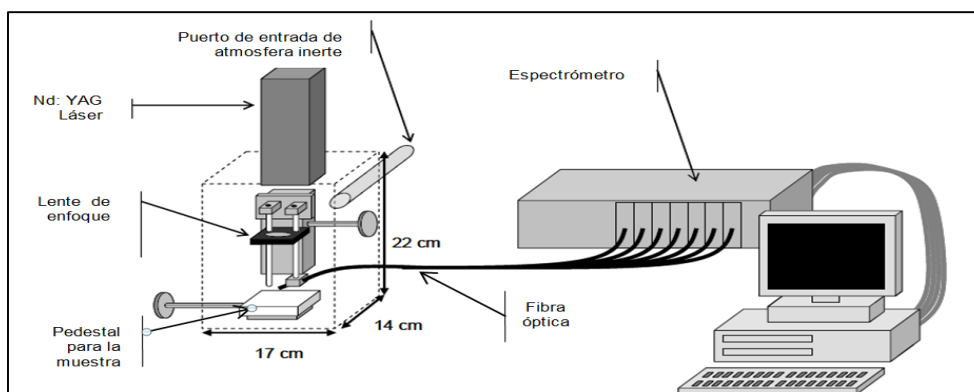


Figura 1. Esquema de un equipo LIBS: diagrama de una cámara de muestreo LIBS, espectrómetro y control PC. La cámara de muestreo LIBS está constituida internamente por: el pedestal en el cual se coloca la muestra; el lente de enfoque contenido en un soporte deslizante que permite el control de la longitud de enfoque; un puerto de entrada para la fibra óptica; un puerto de entrada de gases capaces de proveer una atmósfera inerte a la cámara de muestreo; y externamente por la caja resonante responsable de la generación de la luz láser. El espectrómetro se conecta a la cámara de muestreo mediante fibra óptica que transporta la luz emitida y que luego será transformada en señales eléctricas. El PC permitirá el análisis de dichas señales eléctricas codificadas mediante espectros (Sigman 2010).

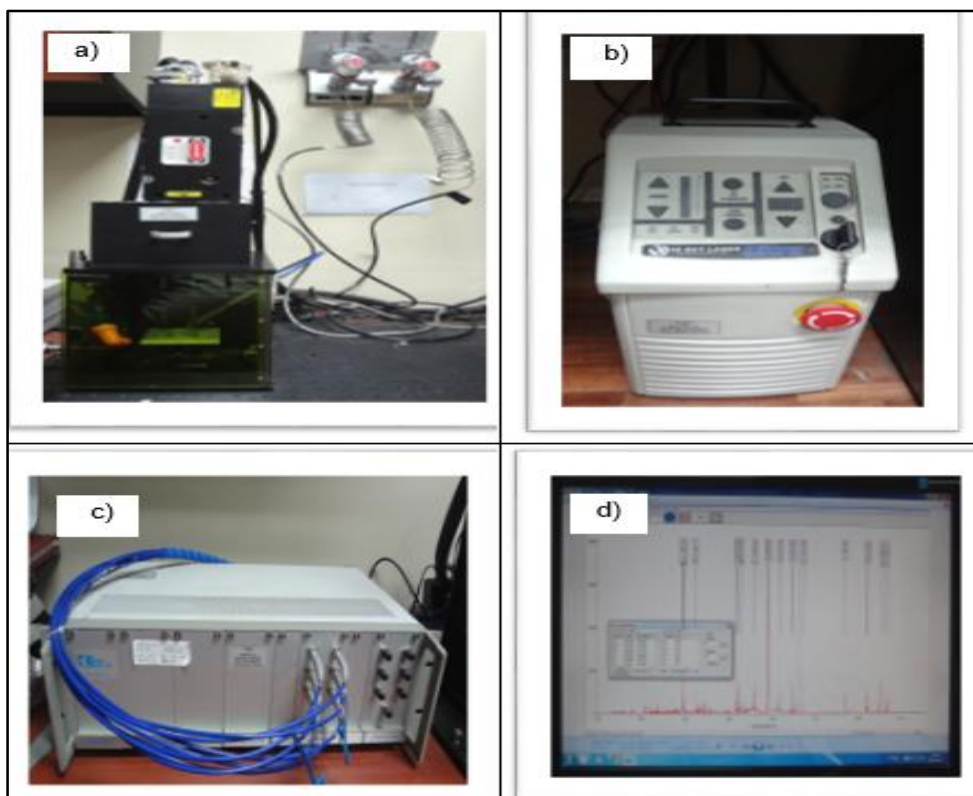


Figura 2. Equipo LIBS de la Facultad de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional. a) Unidad de control de láser en estado sólido ULTRA CFR 2000 Nd: YAG de 1064 nm b) Izquierda: Sistema transportador de Ar y N₂; Derecha: Cámara de muestreo (inferior) y caja resonante generadora de luz pulsada láser (superior) c) Espectrómetro LIBS 2000+ d) Software OOILIBS

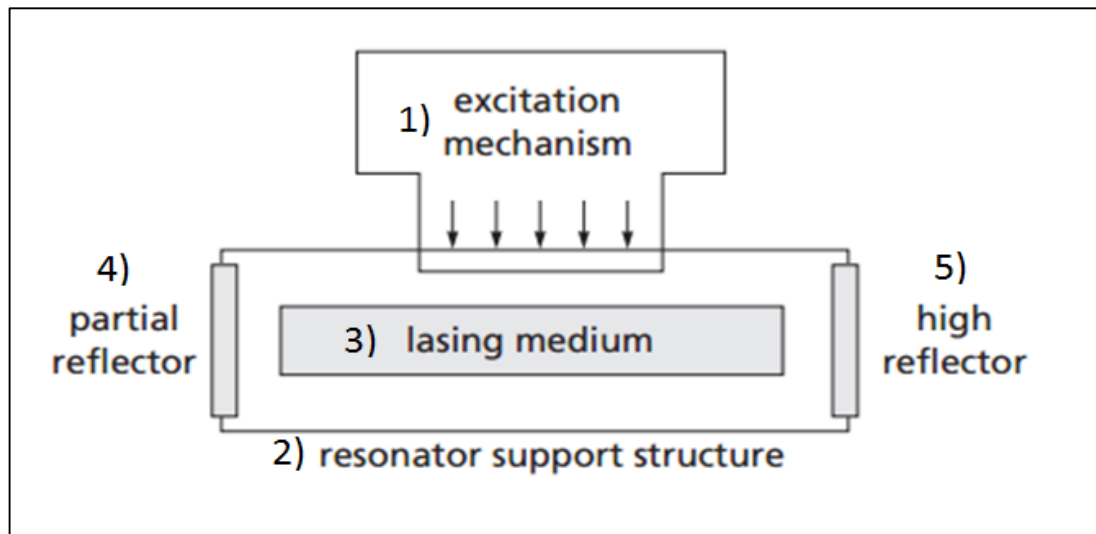


Figura 3. Esquema de un láser básico. 1) mecanismo de excitación; 2) caja resonante; 3) medio activo; 4) espejo reflector parcial; 5) espejo reflector total (CVI Melles Griot 2009).

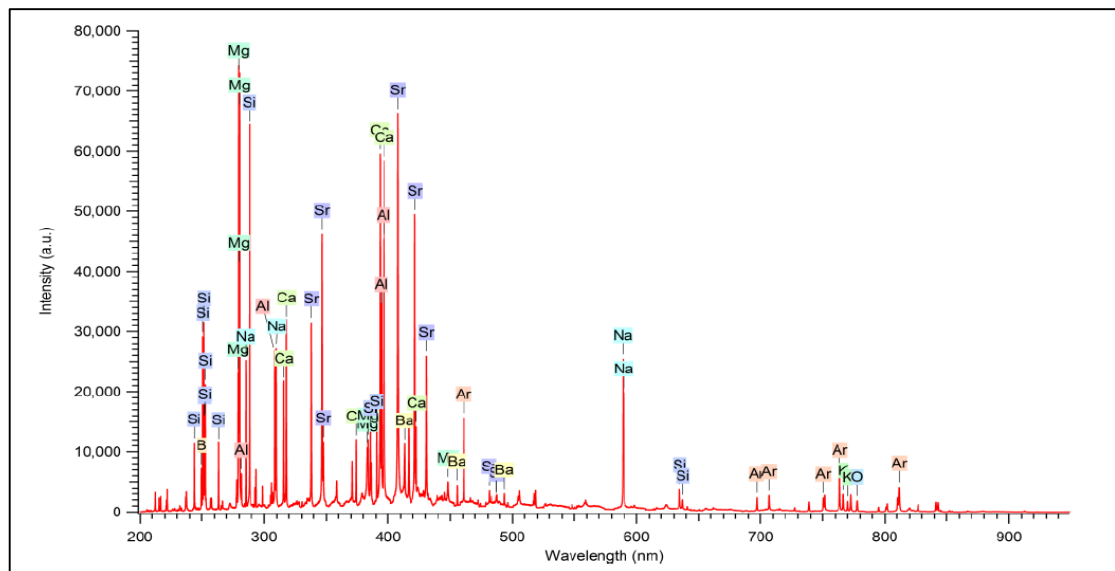


Figura 4. Espectro LIBS típico de una muestra de vidrio (Trading Standards Institute, 2014).

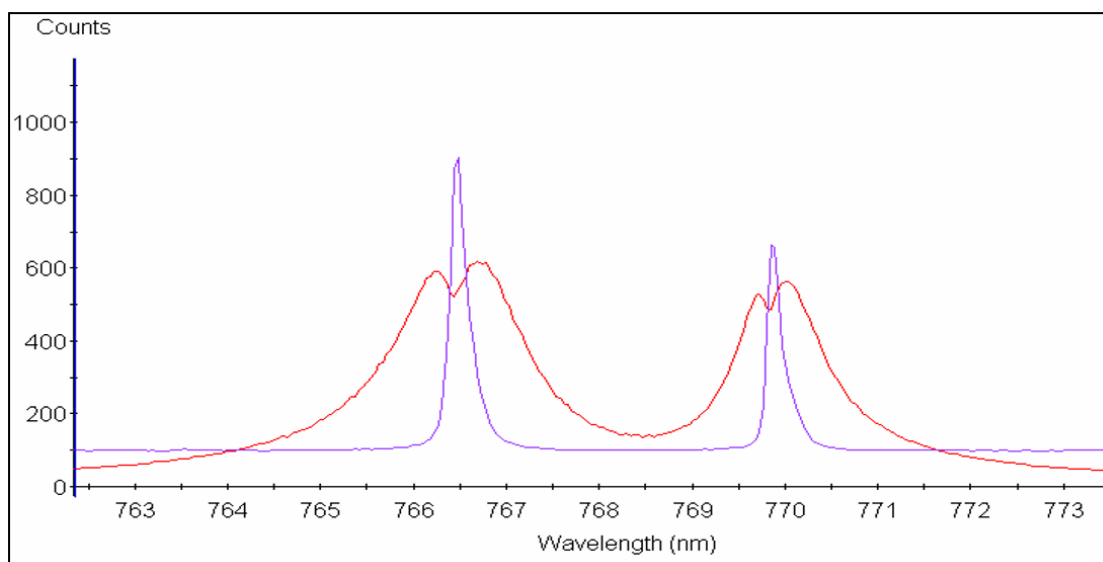


Figura 5. Auto-absorción correspondiente a líneas de potasio en cerámicas arqueológicas. La línea azul corresponde a un pico sin auto-absorción, los picos de color rojo representan el efecto de auto-absorción debido a que átomos ubicados en la parte externa del plasma absorben energía emitida por átomos desde la parte interna del plasma (Pérez, 2009).

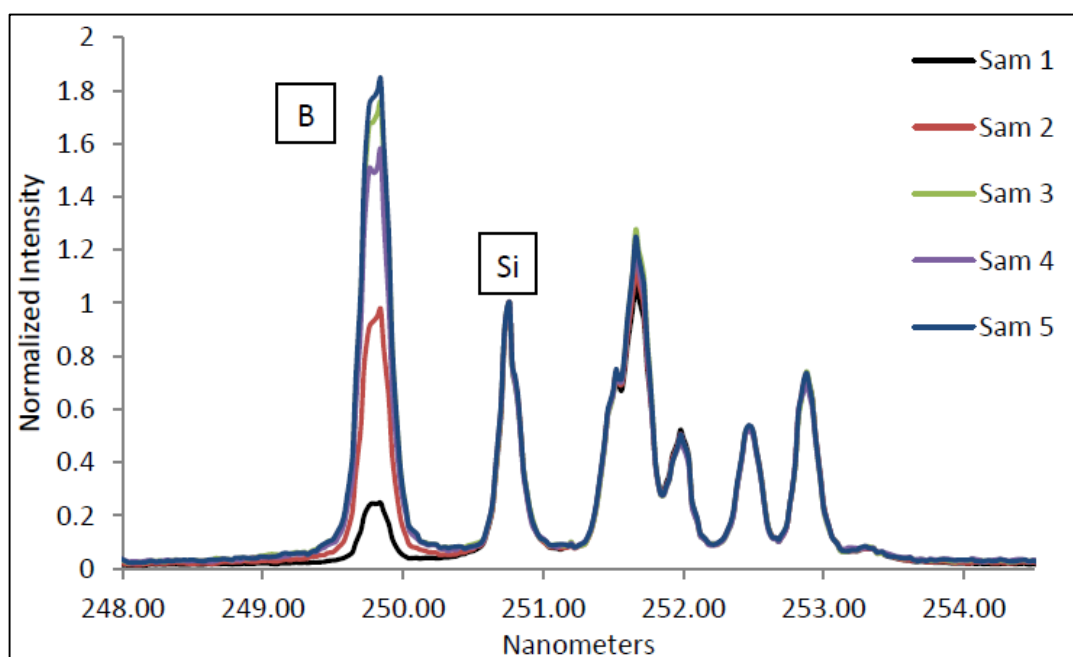


Figura 6. Espectro LIBS que se centra en el pico de boro (B). comparación de la presencia de boro en diferentes muestras de vidrio de borosilicato (Trading Standards Institute, 2014).

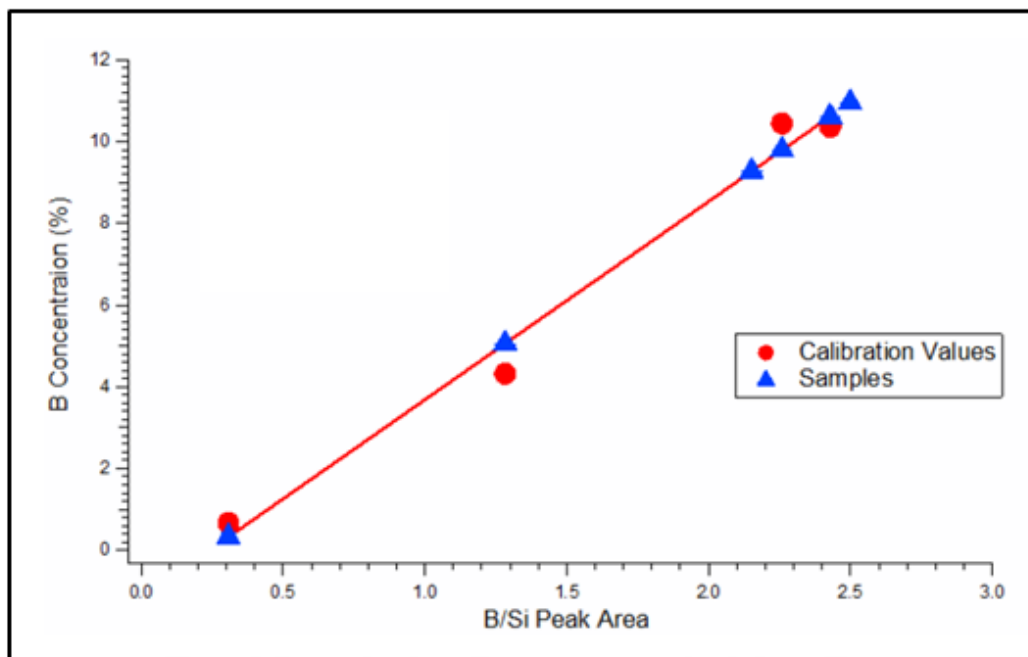


Figura 7. Curva de calibración de boro con cuatro puntos. Curva empleada para determinar la concentración de boro en una muestra de vidrio de borosilicato (Trading Standards Institute, 2014).



Figura 8. Espectrómetro láser portátil LIBS marca RIGAKU. 1) indicador de láser "On". Indicador de estado para conocer cuando se activa el láser de medida; 2) Pantalla táctil con luminosidad; 3) software; 4) ventana que protege de suciedad en las medidas; 5) Cámara macro, toma imágenes de la muestra; 6) botones de navegación; 7) puerto USB para el cargue del equipo y transferencia de datos; 8) gatillo para el disparo láser; 9) mango ergonómico del equipo; 10) soporte auto-equilibrado del equipo; 11) batería recargable de litio (CND 2016).

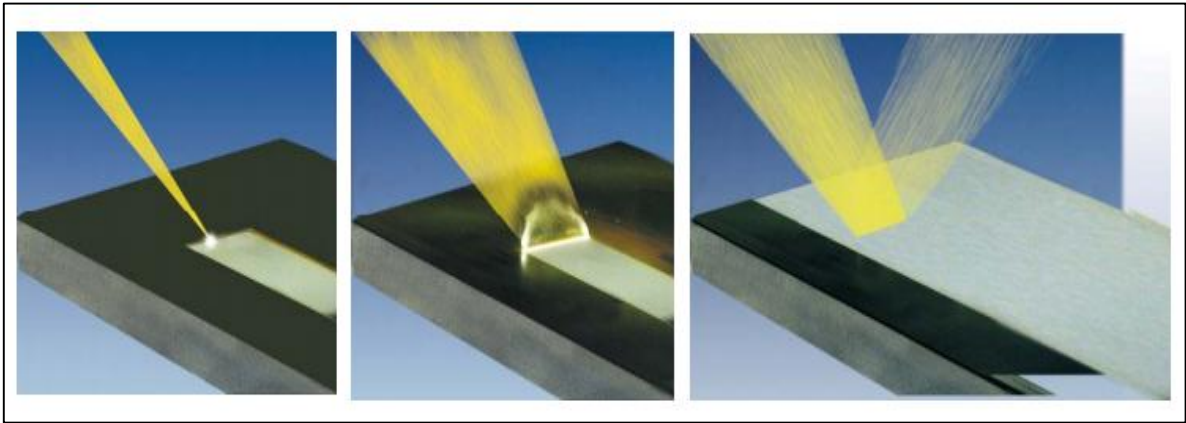


Figura 9. Limpieza láser. a) el haz de luz pulsado escanea la superficie a tratar; b) el contaminante objetivo es vaporizado y aspirado; c) el proceso de limpieza se detiene cuando el contaminante es retirado ya que el sustrato no es atacado (Materias primas abrasivas, S.L.,2014).

10 TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la técnica LIBS (Anzano, Bello y Lasheras, 2010; Pérez, 2009)

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<p>1. Análisis no destructivos. La destrucción de la muestra es mínima (no perceptible al ojo humano), el muestreo es directo.</p> <p>2. No requiere de preparación de la muestra. Mínima o nula preparación de la muestra, lo cual conlleva a tiempos de análisis cortos y gastos por reactivos menores.</p> <p>3. No existe contaminación por reactivos. No se precisa el empleo de reactivos químicos por lo tanto hay menos contaminación y pérdidas</p> <p>4. Análisis multi-elemental. Efectúa análisis simultáneo de varios elementos</p> <p>5. Rapidez. La determinación es prácticamente instantánea.</p>	<p>1. Efecto Matriz. Afecta a la sensibilidad del análisis, pero puede ser mejorado mediante el uso de curvas de calibración de estándares con similar matriz al del analito de interés o mediante el uso de CF-LIBS.</p> <p>2. Este efecto se ve reflejado espectralmente mediante picos cuyas crestas están divididas en dos (Figura 8).</p>

<p>6. Análisis remoto. Permite realizar análisis en lugares donde el acceso es restringido o peligroso para el analista, puesto que el equipo puede ser controlado de forma remota.</p>	
--	--

Tabla 2. Límites de detección con LIBS para elementos en diferentes matrices (Molineros, 2014).

Elemento	Matriz	LDD (ppm)
Al	Vidrio (1 Torr)	65
Ba	Vidrio (1 Torr)	190
Ca	Vidrio (1 Torr)	85
K	Vidrio (1 Torr)	190
Li	Vidrio (1 Torr)	10
Mg	Vidrio (1 Torr)	130
Na	Vidrio (1 Torr)	14
Ni	Acero	64
Pb	Pintura de plomo	8000

Ti	Vidrio (1 Torr)	410
Zn	Vidrio (1 Torr)	160
Zr	Vidrio (1 Torr)	290

Tabla 3. Límites de detección LIBS y % RSD para varios elementos presentes en estándares certificados. El estándar NIST 1831 posee matriz similar a la de los vidrios. Todas las concentraciones están en ppm (Eggins *et al.*, 2014).

ELEMENTO	Estándar 1: NIST 610		Estándar 2: NIST 612		Estándar 3: NIST 1831	
	Ppm	%RSD	ppm	% RSD	ppm	% RSD
Al	166.1	3.0	81.5	12.5	46.6	8.5
Ti	12.8	7.2	2.9	5.8	4.1	6.6
Ba	17.8	9.3	9.2	11.3	8.7	5.8
Fe	393.4	8.1	129.7	36.9	371.9	9.9
K	3.8	13.9	1.6	6.7	11.0	8.3
Mg	30.4	10.4	6.2	8.7	118.2	8.8
Na	190.1	13.3	197.9	17.9	121.9	10.9
Sr	7.7	9.1	2.8	15.9	3.2	3.4