

# Espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS): una técnica emergente en la química analítica

*Jesús Anzano Lacarte\**, *Roberto-Jesús Lasheras y Cristina Bello-Gálvez*  
*Laboratorio Láser y Medio Ambiente, Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009-Zaragoza, España.*

Recibido: 03-06-08 Aceptado 30-04-10

## Resumen

La popularidad de la técnica de espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS por sus siglas en inglés) para el análisis elemental ha crecido enormemente desde su descubrimiento, debido a las ventajas que ofrece, tales como alto rendimiento en el análisis, poca o ninguna preparación de las muestras, su capacidad de análisis multielemental, instrumentación portátil, análisis remoto y la posibilidad de analizar muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Actualmente, la técnica LIBS se usa ampliamente, tanto en el análisis off-line como en el on-line, en laboratorios de investigación, en la industria y en el campo "in-situ". LIBS tiene una serie de desventajas en el análisis de muestras sólidas, es decir, una exactitud y precisión limitadas, límites de detección relativamente pobres y el complejo efecto matriz. LIBS hoy en día es un buen candidato en un amplio rango de aplicaciones industriales y medioambientales, tal como la detección de metales en aleaciones y en suelos, caracterización de materiales en muestras arqueológicas y obras de arte, y en muchas otras aplicaciones.

**Palabras clave:** LIBS, fundamentos, aplicaciones, química analítica.

## Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): an emergence technique in the analytical chemistry

### Abstract

The popularity of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for elemental analysis has grown tremendously over the years since the inception of this technique, fuelled by the many advantages it offers, such as high analysis throughput, little or no sample preparation, multielemental capability, instrument portability, remote analysis, and the possibility to analyze solid, liquid, and gaseous samples. LIBS is now being used extensively, both for off-line and on-line analysis, in research laboratories, in industrial settings and in the field "in-situ". LIBS shares a series of disadvantages with most solid sampling systems, namely limited accuracy and precision, relatively poor detection limits and complex matrix effects. LIBS is nowadays a good candidate for a wide range of industrial and environmental applications such as a detection of metal contents in alloys and in soils, characterization of material in archaeological objects and works of art, and many others.

**Key words:** LIBS, fundamentals, applications, analytical chemistry.

\* Autor para la correspondencia: janzano@unizar.es

## 1. Introducción

La técnica de espectroscopia de descomposición inducida por láser (LIBS), también llamada espectroscopia de plasma inducido por láser (LIPS) se puede considerar como una técnica emergente en el campo de la química analítica. Así, si se realiza una búsqueda bibliográfica de artículos relacionados con LIBS se observa que a pesar de que la primera publicación de LIBS se remonta a 1962 (1) y la primera aparición del LIP (laser induced plasma) con fines espectroquímicos data de 1964 (2), no es hasta mediados de 1980 cuando resurgen los estudios sobre el tema debido a un menor coste de los sistemas láser y un importante desarrollo tecnológico (imaging optical detector), como intensified charge coupled device (ICCD), junto con una considerable reducción del tamaño de la instrumentación, lo que ha llevado al desarrollo de equipos portátiles de LIBS que permiten un análisis en tiempo real e "in situ". En la figura 1 se muestra la evolución del número de publicaciones sobre LIBS.

Esta técnica emplea el láser como fuente de energía, en contraposición a este uso del láser están aquellas otras técnicas que lo emplean como una fuente de radiación intensa a una longitud de onda concreta,

como la fluorescencia atómica por excitación láser (laser excited atomic fluorescence), la absorción atómica láser (laser atomic absorption) y la ionización láser (laser enhanced ionization).

## 2. Fundamentos

La técnica de LIBS se basa en el empleo de un láser. El tipo de láser empleado comúnmente en esta técnica es un láser de Nd:YAG, el cual es un láser de estado sólido, en el que el medio activo es un cristal transparente dopado con una pequeña cantidad de un ion de neodimio responsable de la acción láser y bombeo óptico mediante una lámpara flash.

Esta técnica se fundamenta en la formación de un plasma se obtiene mediante la focalización de una intensa radiación láser sobre una muestra hasta producir la ruptura dieléctrica de esta sin contacto físico. La ruptura dieléctrica inducida por láser puede definirse como la generación de un gas parcialmente ionizado tras la acción de un pulso láser, que se conoce como plasma.

Así cuando una haz láser incide sobre un material parte de la radiación se pierde por reflexión o por conducción térmica, convención (figura 2a), pero gran parte de esta energía es absorbida, y es empleada en ca-

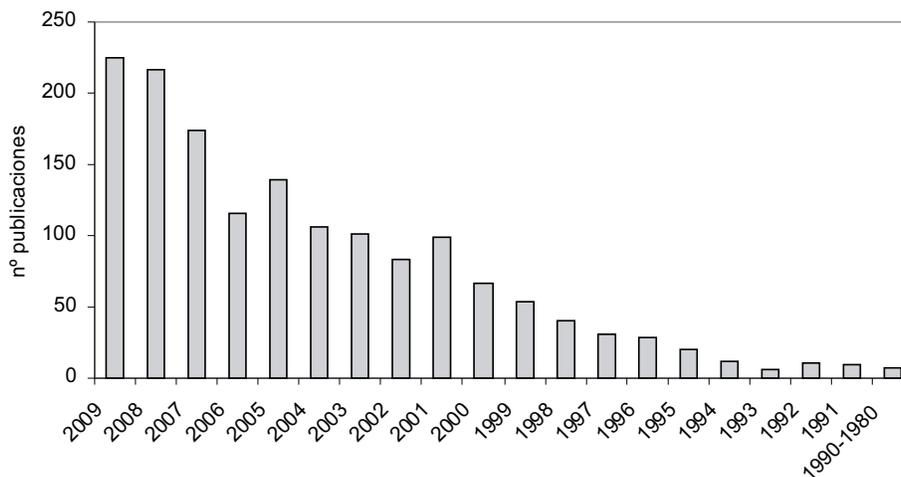


Figura 1. Evolución de la publicaciones de LIBS desde 1980 hasta 2009 (3).

HAZ LÁSER (pulsado y focalizado)

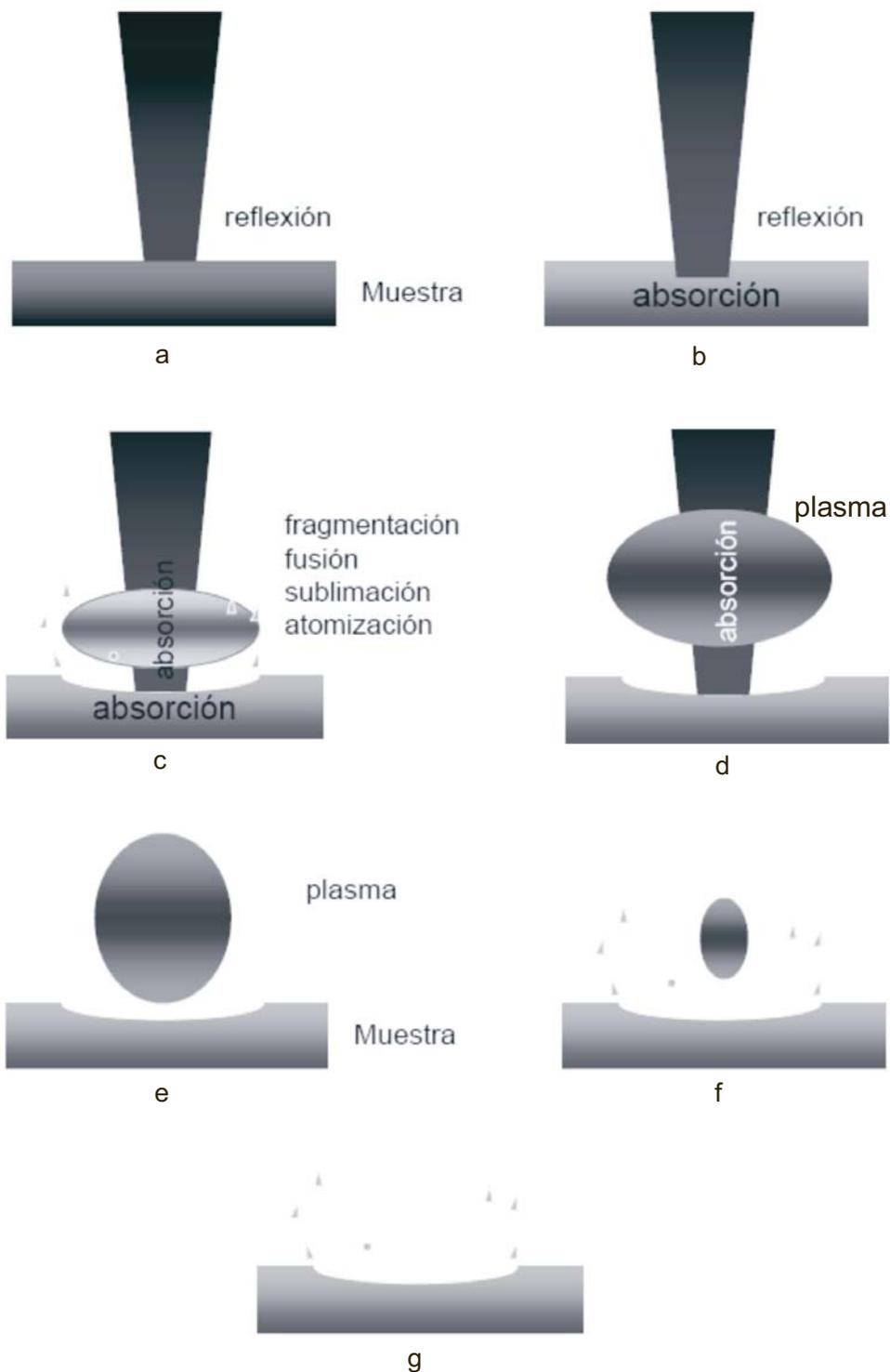


Figura 2. Evolución del plasma formado por un láser.

lentar y superar los calores latentes de fusión y vaporización, y finalmente la atomización (figura 2b).

Los átomos en estado vapor interactúan con la radiación láser alcanzando un estado excitado o ionizado (figura 2c).

En este momento se tiene un plasma que es una mezcla de electrones iones, átomos, moléculas, partículas sólidas, que continúa expandiéndose en todas las direcciones. Los plasmas generados alcanzan una temperatura entre 5000 K-20000 K. Además, este plasma impide que la energía láser alcance de forma efectiva la superficie mediante un efecto de apantallamiento (figura 2d). Al contrario de lo que podría parecer este efecto resulta beneficioso, ya que produce un plasma muy energético, en el que se producen líneas de emisión de mayor intensidad que en los casos en los que este apantallamiento no ocurre.

Finalmente, cuando el pulso láser termina, el sistema pierde energía rápidamente con lo cual se forman una gran cantidad de átomo excitados (figura 2e). La captura de la luz emitida por la pluma en este momento permite la detección de especies.

El plasma pierde energía hasta que finalmente desaparece (figuras 2f y 2g), quedando solamente las partículas en suspensión que pueden ser transportadas para su

análisis mediante otras técnicas como es el caso de ICP-MS.

### 3. Instrumentación

En la figura 3 se muestra un esquema general de la instrumentación empleada en LIBS. Está formada por un láser que permite la formación del plasma, en LIBS se usa generalmente un láser de Nd:YAG cuyas características son:

- i. Energía por pulso: que puede oscilar entre 50 y 500 mJ (los equipos permiten trabajar con energía de pulso inferiores a 50mJ, hasta pocos milijoules.
- ii. Longitud de onda: habitualmente se trabaja con el fundamental a 1.064nm aunque cada vez se están realizando investigaciones empleando el segundo y tercer armónico de 532 y 266 nm,
- iii. Duración del pulso: en la técnica de LIBS se trabaja con pulsos de nanosegundos, aunque se está comenzando a trabajar con láseres de "femtosegundo"
- iv. Perfil del haz: en la mayoría de las aplicaciones es gaussiano.

Posteriormente la radiación láser puede incidir directamente sobre la muestra o puede ser guiada mediante espejos, prismas o fibra óptica hasta la superficie de ésta. Antes de que la radiación interactúe con la

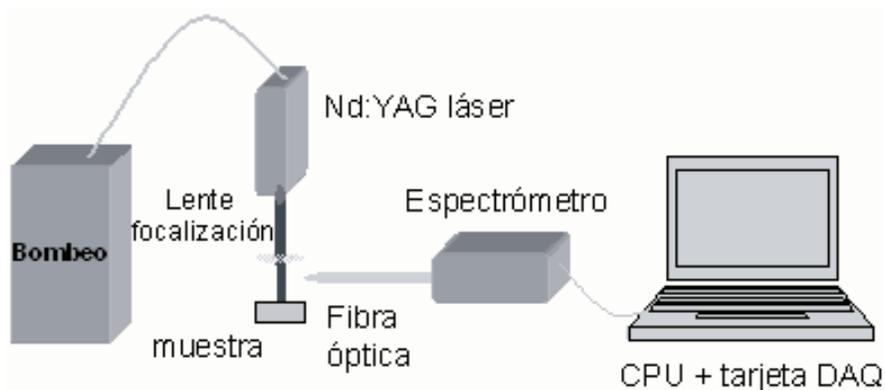


Figura 3. Esquema general de la instrumentación LIBS.

muestra, el haz láser debe ser focalizado mediante lentes.

A continuación, es necesario definir la distancia de trabajo (DT) como la diferencia entre la lente de focalización del láser y el punto de focalización, o dicho de otra forma como la distancia entre el punto de focalización y la superficie de la muestra. Según se requiera en el experimento se podrá optar por tres alternativas (figura 4): i) focalizar sobre la superficie de la muestra, es decir la distancia de trabajo será cero, se obtendrán cráteres predominantemente en profundidad, ii) focalizar en el interior de la muestra (DT<0), se lograrán cráteres más en superficie y menos en profundidad, iii) focalizar antes de la muestra (DT>0), obteniéndose cráteres predominantemente en superficie.

El plasma generado debe ser colectado mediante una lente colectora y transportado a través de fibra óptica hasta el sistema de detección, un espectrómetro. En la actualidad varios son los sistemas empleados, destacan el sistema Cerny-Turner y el espectrógrafo Echelle. En cuanto a la detección existen dos posibilidades, por un lado esta el dispositivo de carga CCD (Charge-Coupled Device) lineal, más económico pero de menores prestaciones; y por otro lado una CCD intensificada (ICCD) de mayor resolución y sensibilidad.

#### 4. Espectros LIBS

Un espectro LIBS típico de un compuesto orgánico obtenido con un espectrógrafo Echelle acoplado a una cámara intensificada ICCD se muestra en la figura 5, en el que se pueden observar diferentes líneas elementales de emisión y las bandas moleculares. La selección estas líneas de emisión y las bandas moleculares para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo, libres de interferencias y de efectos de autoabsorción, resulta fundamental para obtener resultados fiables.

En este espectro se puede observar a 247,9 nm la línea de emisión de C I. En torno

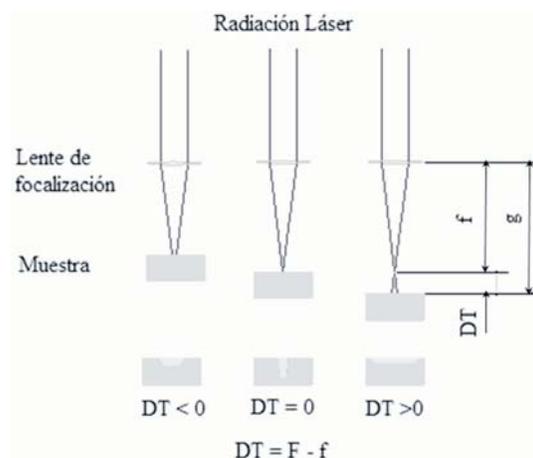


Figura 4. Focalización de la radiación láser.

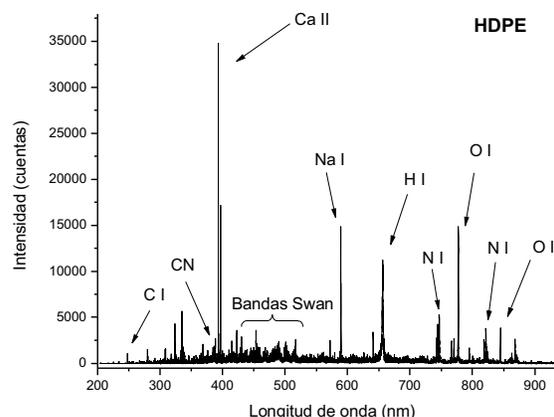


Figura 5. Espectro LIBS de polietileno de alta densidad (24).

a 388 nm aparece la banda molecular del grupo CN, debida a la recombinación del carbono de la muestra con el nitrógeno del aire del ambiente. Otras líneas de emisión aparecen a 393,4 y 396,8 nm correspondientes al Ca II. En la región central del espectro aparecen las bandas Swan del dímero carbono-carbono. Otra línea de emisión principal es la del hidrógeno alfa a 656.3 nm, que junto con las bandas del carbono son las que más información aportan en los compuestos orgánicos. A la longitud de onda de 588.9 nm aparece el doblete del Na I. A longitudes de onda superiores aparecen las líneas de emisión del N I a 747 nm y 821

nm y el triplete de O I a 777 nm y otra línea de emisión a 845 nm.

## 5. Aplicaciones

La utilización de esta técnica se aplica en diversas áreas tal como se muestra en la figura 6 y ofrece grandes ventajas:

- mínima o nula preparación de la muestra, lo que permite reducir el tiempo de análisis y coste de reactivos
- no se precisa el empleo de reactivos químicos, lo que conlleva ventajas de menor contaminación y pérdidas
- análisis simultáneo de varios elementos
- rapidez, la determinación es prácticamente instantánea
- análisis remoto, en tanto que no es necesaria la presencia "in situ" de un persona en el lugar donde se realiza la analítica, ya que el equipo puede ser controlado de forma remota
- resolución espacial, permite realizar la analítica a distintos puntos de la muestra.

Aquellos campos de la investigación en los que se requiere un análisis no destructivo, incluso sin tratamiento de muestra, como puede ser la arqueología, el LIBS re-

sulta como una de las técnicas de análisis directo de sólidos apropiada. Una de las primeras aplicaciones en esta materia (4), trata la identificación "in situ" de pigmentos en manuscritos de los siglos XII y XIV a.C. que permitió la datación y caracterización sistemática de manuscritos, destacando como gran ventaja la no destructividad del ensayo (4). Este mismo grupo de investigación amplía el alcance del análisis a cerámicas, joyas y artefactos de metal de excavaciones arqueológicas en Grecia, obteniendo resultados tanto cualitativos como semi-cuantitativos de la composición elemental (5).

Paralelamente a estos estudios otro grupo de investigadores, se encargan de llevar a cabo la identificación de cerámicas romanas del siglo I d.C., mediante LIBS y la realización de librerías espectrales (6). Además, la técnica permite un análisis cuantitativo como por ejemplo (7) la determinación de aluminio en material arqueológico de arcilla comparando la técnica de espectroscopia de descomposición inducida por láser (LIBS) con espectrometría de masas con ablación láser y plasma acoplado inductivamente (LA-ICP-MS). Otra de las aplicaciones del LIBS en arqueología es la posibilidad de identificar la tinta y caracterizar escritos artísticos (8).

La geología es una de las ciencias que mayor provecho puede obtener de la técnica

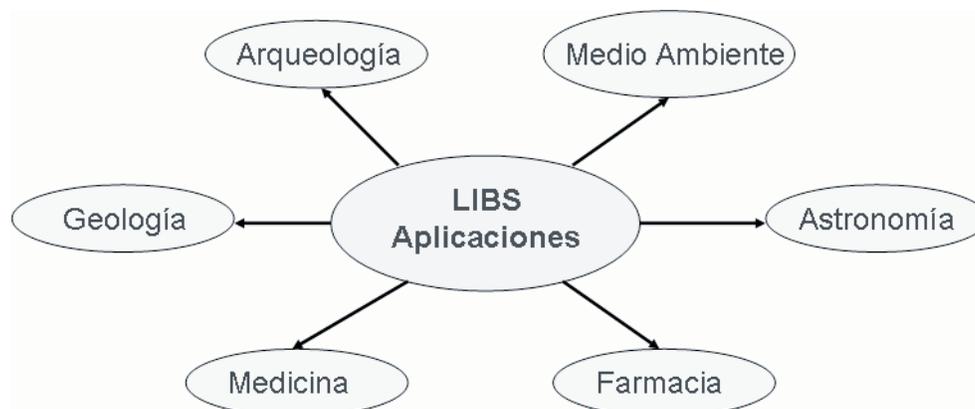


Figura 6. Aplicaciones de la técnica LIBS.

por sus ventajas de mínimo tratamiento de la muestra, análisis directo, obtención de los resultados "in situ" y de forma instantánea. A pesar de todo, la utilización de LIBS no son sólo ventajas, uno de los puntos débiles de la técnica es el efecto matriz (8, 9) que influye sobre todo en análisis cuantitativo y muy poco en el cualitativo. Este efecto es debido a la alta densidad de material en el plasma, aunque las posibles explicaciones a este efecto matriz y cómo afecta a la intensidad de la señal del analito estudiado pueden ser varias, y no se conoce exactamente por qué se produce. Además, la reproducibilidad típica es del 5-20% RSD, por lo que se debe trabajar con estándares seleccionados cuidadosamente para poder obtener resultados fiables en el análisis cuantitativo. Otras desventajas de la técnica son las interferencias espectrales, solapamiento y autoabsorción de las líneas de emisión.

La técnica permite detectar concentraciones en el orden de ppm, en tan sólo 4 ó 5 minutos se pueden obtener resultados de las muestras analizadas y los límites de detección típicos suelen estar en el rango 0,029-0,59 ppm tal como se muestra en la tabla 1 (25).

Como ya se comentó una de las dificultades del LIBS es la que comprende el análisis cuantitativo, en cuanto a la posibilidad de obtener un análisis con altos niveles de precisión y exactitud. Así ciertos estudios (10) tienen que conformarse con un análisis semi-cuantitativo de elementos mayoritarios y minoritarios (Cr, Cu, Fe, Mn y

Ni), además de indicar las limitaciones por la comparación de los resultados del análisis de la superficie y la composición global, a pesar de esto los resultados son optimistas para su aplicación en explotaciones mineras. Pero, si hay una aplicación donde el LIBS se muestra como una de las técnicas más robustas, posiblemente la mejor, es en exploraciones espaciales. Desde que a finales del siglo pasado se retomara con fuerza las misiones espaciales con el objetivo de tomar tierra en asteroides, cometas, la Luna y Marte, se necesitan nuevas técnicas analíticas que permitan: 1) realizar de forma significativa una mayor cantidad de determinaciones analíticas por tiempo de vida de la misión, y 2) aumentar las posibilidades analíticas. Y es aquí donde el LIBS permite alcanzar ambas necesidades en el análisis elemental de muestras geológicas (11). Además, las condiciones atmosféricas y de temperatura elevada de los planetas como Marte o Venus se revelan como idóneas para el análisis mediante LIBS (11-13).

Otro de los campos importantes de aplicación es el medio ambiente, así en el reciclado de plásticos comerciales existe una notoria necesidad de realizar una identificación de estos de forma rápida y en la misma línea de tratamiento. Y es aquí donde el LIBS permite lograr estos objetivos mediante el empleo de herramientas estadísticas y creación de librerías espectrales (14, 15).

Además, la técnica también resulta adecuada en el análisis de suelos para análisis medioambiental, incluso es posible el di-

Tabla 1  
Límites de detección típicos en LIBS para algunos elementos (25)

Elemento	Pendiente (ppm)	$3\sigma_{\beta}$	Límite de detección (ppm)
Cr	694,82	23,7	0,034
Mn	255,12	9,15	0,036
Cu	305,09	8,7	0,029
Cd	6,62	3,9	0,59
Pb	101,4	7,5	0,074

seño de equipos portátiles que permitan un análisis en tiempo real e “in-situ” (16).

Los diversos campos de investigación de las ciencias de la salud no son ajenos a las grandes posibilidades que ofrece la técnica LIBS. De esta manera se han realizado estudios para el análisis de productos farmacéuticos líquidos que contenían cloruro sódico (17). El mismo grupo de investigación que llevo a cabo este estudio ha diseñado un prototipo que compara la instrumentación comercial PharmaLIBS, para la determinación de la distribución de estearato de magnesio interna y entre comprimidos (18).

La técnica permite incluso identificar diferentes microorganismos, como discriminar entre diferentes bacilos esporulados (19), esto es posible mediante la formación de bioarsoles, así por ejemplo la técnica permite detectar e identificar esporas de *Bacillus atrophaeus*, *Bacillus pumilus* y *Bacillus stearotherophilus* (20).

Las posibilidades del LIBS llegan incluso a la posibilidad de permitir un diagnóstico clínico. Algunos de estos ejemplos son la identificación de caries dental tanto *in-vitro* como en *in-vivo* (21) y la identificación de piedras de riñón (22). Por otro lado, la técnica LIBS puede ser utilizada en el estudio inicial para distinguir entre células tumorales

malignas o benignas provenientes de secciones histológicas (23).

Las aplicaciones anteriormente citadas se muestran en la tabla 2, diferenciando su aplicación para el análisis cualitativo y cuantitativo.

## 6. Conclusiones

La espectroscopia de descomposición inducida por láser es una de las técnicas de la química analítica con mejores perspectivas de futuro, como demuestra el notable incremento de publicaciones que año tras año tiene lugar. Esto se debe en gran medida a las fabulosas ventajas que la técnica ofrece, como rapidez, mínima o nula preparación de la muestra, lo que le permite, por ejemplo, análisis on-line e in situ. Además el campo de aplicación del LIBS es amplio, abarcando desde la arqueología, medicina, medio ambiente, geología, etc. A pesar de tener unos valores de RSD% y límites de detección peores que otras técnicas de análisis elemental, en una gran cantidad de aplicaciones la rapidez de análisis, la versatilidad de la técnica, la posibilidad de análisis “in-situ” tanto en una línea de producción como en el campo y las otras ventajas citadas anteriormente, hacen esta técnica analítica atractiva con respecto a otras.

Tabla 2  
Aplicaciones de la técnica LIBS

Aplicación	Análisis cualitativo	Análisis cuantitativo	Referencia
Pigmentos	x		4, 8
Cerámicas, joyas y metal	x	x	5
Arqueología	x	x	7, 9
Geología		x	10
Exploraciones espaciales		x	11, 12, 13
Medio Ambiente	x		14, 15, 16
Farmacia		x	17, 18
Bioquímica	x		19, 20
Medicina	x		21, 22, 23

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido subvencionado por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino de España (Proyecto #344/2007/3-2.7), el Departamento de Ciencia, Tecnología y Universidad del Gobierno de Aragón (grupo E75 y proyecto # PI 045/09) y la Universidad de Zaragoza (Proyecto # UZ2009-CIE-01).

## Referencias bibliográficas

- BRECH F., CROSS L. *Appl Spectrosc* 16: 59. 1962.
- RUNGE E.R., W. MINCK R., BRYAN F.R. *Spectrochim Acta B* 20: 733-736. 1964.
- [http://apps.isiknowledge.com/WOS\\_GeneralSearch\\_input.do?highlighted\\_tab=WOS&product=WOS&last\\_prod=WOS&SID=3BFBlihGoCbHn4cJEP4&search\\_mode=GeneralSearch](http://apps.isiknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?highlighted_tab=WOS&product=WOS&last_prod=WOS&SID=3BFBlihGoCbHn4cJEP4&search_mode=GeneralSearch) (8 junio 2010).
- MELESSANAKI K., PAPADAKIS V., BALAS C., ANGLOS D. *Spectrochim Acta B* 56(12): 2337-2346. 2001.
- MELESSANAKI K., MATEO M., FERRENCE SC., BETANCOURT P.P., ANGLOS D. *Appl Surf Sci* 197: 156-163. 2002.
- ANZANO J.M., VILLORIA M.A., GORNUSHKIN I.B., SMITH, B.W., WINEFORDNER J.D. *Can J Anal Sci Spect* 47(5): 134-140, 2002.
- ANZANO J., GUTIERREZ J., VILLORIA M. *Anal Lett* 38(12): 1957-1965. 2005.
- OUJJA M., VILA A., REBOLLARE E., GARCIA J.F., CASTILLEJO M. *Spectrochim Acta B* 60(7-8): 1140-1148. 2005.
- CORSI M., CRISTOFORRETTI G., GIUFFRIDA M., HIDALGO M. LEGNAIOLI S., MASOTTI L., PALLESCHI V., SALVETTI A., TOGNONI E., VALLEBONA C., ZANINI A. *Microchim Acta* 152(1-2): 105-111. 2005.
- BOLGER J.A. *Appl Spectrosc* 54(2): 181-189. 2000.
- KNIGHT A.K., SCHERBARTH N.L., CREMERS D.A., FERRIS M.J. *Appl Spectrosc* 54(3): 331-340. 2000.
- BRENNETOT R., LACOUR J.L., VORS E., RIVOALLAN A., VAILHEN D., MAURICE S. *Appl Spectrosc* 57(7): 744-752. 2003.
- ARP Z.A., CREMERS D.A., HARRIS R.D., OSCHWALD D.M., PARKER G.R., WAYNE D.M. *Spectrochim Acta B* 59(7): 987-999. 2004.
- ANZANO J.M., GORNUSHKIN I.B., SMITH B.W., WINEFORDNER J.D. *Polym Eng Sci* 40(11): 2423-2429. 2000.
- ANZANO J., CASANOVA M., BERMÚDEZ M. S., LASHERAS R.J. *Polym Test* 25(5): 623-627. 2006.
- HARMON R.S., DE LUCIA F.C., MIZIOLEK A.W., MCNESBY K.L., WALTERS R.A., FRENCH P.D. *Geoch Explor Environ Anal* 5(1): 21-28. 2005.
- ST-ONGE L., KWONG E., SABSABI M., VADAS E.H.B. *J Pharm Biomed Anal* 36(2): 277-284. 2004.
- ST-ONGE L., ARCHAMBAULT J.F., KWONG E., SABSABI M., VADAS E.B. *J Pharm Pharm Sci* 8(2): 272-288. 2005.
- SAMUELS A.C., DELUCIA JR F.C., MCNESBY K.L., MIZIOLEK A.W. *Appl Opt* 42(30): 6205-6209. 2003.
- DIXON P.B., HAHN D.W. *Anal Chem* 77(2): 631-638. 2005.
- OTA S., HELMUT H.T., DAVID C.S.B. *BMC Oral Health* 1(1): 1-9. 2001.
- ANZANO J., LASHERAS R.J. *Talanta* 79(2): 352-360. 2009.
- KUMARA., YUEH F., SINGH J.P, BURGESS S. *Appl Opt* 43(28): 5399-5403. 2004.
- LASHERAS R.J. Caracterización y cuantificación de materiales mediante espectrometría de plasmas inducidos por láser. (Para obtener el título de Doctor). Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza (España). 72 pp. 2007.
- ZHIJIANG C., HONGKUN L., Ming L., RUNHUA L. *Spectrochim Acta B* 63(1): 64-68. 2008.