



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Diseño y evaluación de un sistema
basado en LIBS para la detección
continua de salinidad en agua de mar,
sin influencia de la temperatura ni la
conductividad**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Mecatrónico

P R E S E N T A N

Uriel Arana Robles

Santiago de Jesus Allende Mendoza

DIRECTOR DE TESIS

M.C. Arturo Ronquillo Arvizu



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2026



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación con trabajo escrito)**



De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado DISEÑO Y EVALUACION DE UN SISTEMA BASADO EN LIBS PARA LA DETECCION CONTINUA DE SALINIDAD EN AGUA DE MAR, SIN INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA NI LA CONDUCTIVIDAD, que presenté para obtener el título de INGENIERO MECATRÓNICO es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi Entidad Académica, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación.

URIEL ARANA ROBLES
Número de cuenta: 317235043



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación con trabajo escrito)**



De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado DISEÑO Y EVALUACION DE UN SISTEMA BASADO EN LIBS PARA LA DETECCION CONTINUA DE SALINIDAD EN AGUA DE MAR, SIN INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA NI LA CONDUCTIVIDAD, que presenté para obtener el título de INGENIERO MECATRÓNICO es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi Entidad Académica, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación.

SANTIAGO DE JESUS ALLENDE MENDOZA

Número de cuenta: 111005802

Esta página se dejó en blanco intencionalmente

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y a mi hermano, por brindarme todo su amor, apoyo incondicional y acompañarme en cada etapa de mi formación profesional. Gracias por su confianza y paciencia, que hicieron posible la culminación de este logro.

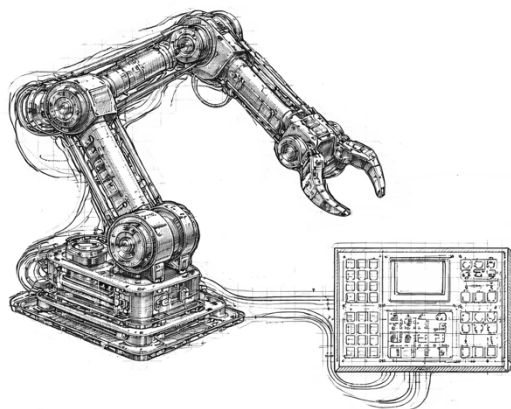
A mis profesores y amigos, quienes formaron parte de mi trayectoria académica y contribuyeron en mi crecimiento personal y profesional con sus enseñanzas, conocimientos y valores.

A Fátima, por creer en mí en todo momento y ofrecerme su apoyo incluso en los momentos más difíciles.

Agradezco sinceramente al equipo del ICAT por su apoyo y colaboración durante el desarrollo de este proyecto. De manera especial, expreso mi profundo agradecimiento a Mayo Villagrán, Arturo Ronquillo y a Citlali Sánchez por su guía, disposición y acompañamiento constante, los cuales fueron fundamentales para la realización y culminación de este trabajo.

Uriel Arana

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2026



Esta página se dejó en blanco intencionalmente

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento a todas las personas que hicieron posible la realización de esta tesis.

En primer lugar, agradezco a Arturo Ronquillo Arvizu por la oportunidad que surgió desde el servicio social y por presentarnos a Mayo Villagrán Muñiz y al equipo de fotofísicos. Su guía, paciencia y valiosos consejos a lo largo del proceso de investigación fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo. Asimismo, agradezco el apoyo y la colaboración de los colegas que contribuyeron durante la realización de este proyecto.

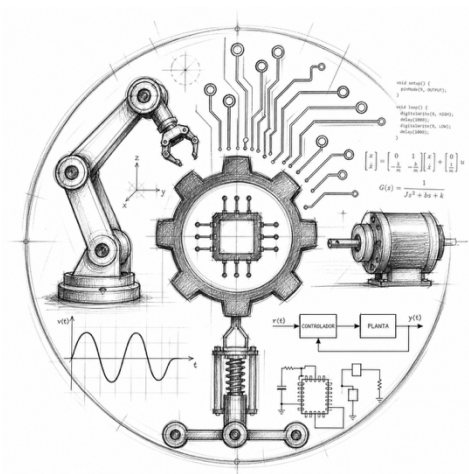
Agradezco también al ICAT y al ICMyL por brindarme los recursos, las facilidades y el ambiente académico necesarios para llevar a cabo esta investigación.

De manera muy especial, agradezco a mis padres y amigos por su apoyo incondicional, comprensión y motivación durante los momentos más desafiantes de este proceso. También extiendo mi gratitud a todas las personas que, desde el inicio de mi formación en la UNAM, han contribuido a mi crecimiento personal y académico.

Finalmente, agradezco a aquellas personas que ya no están, pero que siguen siendo una fuente de inspiración y motivación en mi camino.

Santiago de Jesus Allende

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2026



Esta página se dejó en blanco intencionalmente

RESUMEN/ABSTRACT

El presente trabajo desarrolla y evalúa un sistema experimental basado en Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) para la determinación de sodio en soluciones acuosas, con el objetivo de analizar su viabilidad como herramienta alternativa para la medición de salinidad. El arreglo experimental incorporó un láser pulsado Nd:YAG (1064 nm), un espectrómetro con rejilla de 1200 líneas/mm, óptica de enfoque y un sistema de recirculación de agua con protección antisalpicaduras. Se realizaron pruebas con variaciones controladas de concentración y evaluaciones térmicas, centrando el análisis en el doblete del sodio alrededor de 589 nm. Los resultados mostraron una relación proporcional entre la intensidad de emisión y la concentración de sodio, con un límite de detección cercano a 1 g/L y un valor máximo medido de 3.5 g/L bajo las condiciones empleadas, además de estabilidad ante cambios térmicos moderados. En conjunto, los hallazgos demuestran que el sistema presenta sensibilidad, reproducibilidad y potencial para aplicaciones de monitoreo continuo de salinidad en entornos de laboratorio e industriales.

Palabras clave: LIBS, sodio, salinidad, espectroscopía, agua, monitoreo continuo.

This work develops and evaluates an experimental system based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for the determination of sodium in aqueous solutions, with the aim of assessing its feasibility as an alternative tool for salinity measurement. The experimental setup incorporated a pulsed Nd:YAG laser (1064 nm), a spectrometer with a 1200 lines/mm grating, focusing optics, and a water recirculation system with splash protection. Tests were conducted with controlled variations in concentration and thermal evaluations, focusing the analysis on the sodium doublet around 589 nm. The results showed a proportional relationship between emission intensity and sodium concentration, with a detection limit close to 1 g/L and a maximum measured value of 3.5 g/L under the conditions employed, along with stability under moderate thermal changes. Overall, the findings demonstrate that the system exhibits sensitivity, reproducibility, and potential for continuous salinity monitoring in both laboratory and industrial environments.

Keywords: LIBS, sodium, salinity, spectroscopy, water, continuous monitoring.

Esta página se dejó en blanco intencionalmente

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	III
Agradecimientos	V
Resumen/Abstract	VII
Índice General	IX
Índice de Figuras	XII
Índice de Tablas	XIII
Objetivo.....	14
Introducción.....	14
Capítulo 1. Fundamentos Teóricos.....	16
1.1 Contexto y relevancia del estudio.....	16
1.2 Alcance y limitaciones del trabajo	17
1.3 Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS)	19
1.3.1 Definición y principio de la técnica	19
1.3.2 Generación del plasma inducido por láser.....	20
1.3.3 Emisión espectral y obtención de información elemental.....	22
1.3.4 Parámetros experimentales que influyen en LIBS.....	23
1.3.5 Ventajas y limitaciones fundamentales de la técnica.....	25
1.3.6 Base de datos NIST para la identificación de líneas espectrales	27
1.4 Antecedentes históricos de la espectroscopía LIBS.....	29
1.4.1 Origen de la técnica.....	30
1.4.2 Desarrollo inicial de la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser	31
1.4.3 Evolución tecnológica de LIBS	33
1.4.4 Estado actual y tendencias de la técnica	35
1.4.5 Relación de los antecedentes con el presente trabajo.....	37
1.5 Aplicaciones generales de la espectroscopía LIBS	38
1.6 Implementación de LIBS en medios líquidos	40
1.6.1 Retos del análisis de líquidos mediante LIBS	41

1.6.2 Estrategias experimentales para LIBS en líquidos	42
1.6.3 LIBS en chorro líquido (water jet).....	45
1.7 Salinidad en el agua de mar	48
1.7.1 Definición y conceptos fundamentales	48
1.7.2 Composición iónica del agua de mar	49
1.7.3 Agua de mar estándar	51
1.7.4 Métodos tradicionales de medición de salinidad.....	53
1.7.4.1 Conductividad eléctrica	54
1.7.4.2 Influencia de temperatura y presión	55
1.8 Aplicación de la espectroscopía LIBS en la medición de salinidad	56
1.8.1 Fundamento espectroscópico para la determinación de sodio	57
1.8.2 Comparación entre medición indirecta y determinación elemental directa	59
Capítulo 2. Instrumentación y arreglo experimental.....	61
2.1 Láser pulsado.....	61
2.2 Monocromador y cámara ICCD.....	63
2.3 Generador de retrasos	64
2.4 Lentes	66
2.5 Sistema Integrado de Recirculación de Agua y Protección Óptica (SIRAPO).....	68
2.6 Sistema de ventilación y monitoreo de temperatura	70
2.7 Sistema de circulación de agua	71
2.8 Sistema antisalpicaduras para la protección de elementos ópticos	73
2.9 Computadora y software	74
2.10 Arreglo experimental.....	76
2.11 Muestras y preparación de soluciones.....	78
2.11.1 Agua utilizada	78
2.11.2 Sal utilizada.....	79
2.11.3 Preparación general de soluciones	79
2.11.4 Preparación de muestras para el experimento de incremento porcentual de sodio	80

2.11.5 Preparación de muestras para el experimento gramo a gramo	82
2.11.6 Preparación de muestras para el experimento de variación de temperatura	84
Capítulo 3. Resultados y Discusión	87
3.1 Espectros de emisión del sodio en soluciones de NaCl con incrementos de 10%	87
3.2 Espectros de emisión del sodio en soluciones de NaCl con incrementos de 1 g	91
3.3 Espectros de emisión del sodio para una misma salinidad a diferentes temperaturas	95
3.4 Discusión General	98
Capítulo 4. Conclusiones.....	100
4.1 Sensibilidad del sistema LIBS.....	100
4.2 Respuesta ante incrementos pequeños de concentración	101
4.3 Independencia respecto a la temperatura.....	102
4.4 Conclusión general y viabilidad del sistema	103
4.5 Trabajo futuro	104
Referencias	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema general de un arreglo LIBS.	22
Figura 1.2 Espectro del sodio de la base de datos NIST ASD.	29
Figura 2.1 Sistema óptico para enfoque láser y captura espectral	67
Figura 2.2 Sistema Integrado de Recirculación de Agua y Protección Óptica	69
Figura 2.3 Diagrama visual del sistema de circulación de agua.	72
Figura 2.4 Diagrama del sistema antisalpicaduras.	74
Figura 2.5 Modelo tridimensional del arreglo experimental.	76
Figura 3.1 Gráfica del espectro de sodio a diferentes porcentajes de sodio.	88
Figura 3.2 Curva de calibración del sodio: intensidad vs. Porcentaje de Concentración	90
Figura 3.3 Gráfica de los espectros de Sodio a diferentes concentraciones por gramo	92
Figura 3.4 Curva de calibración del sodio: intensidad vs. Concentración (g/L)	93
Figura 3.5 Gráfica del espectro de sodio a diferentes temperaturas.	95
Figura 3.6 Gráfica de la intensidad de la longitud 589.1 nm a diferentes temperaturas.	97

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 <i>Clasificación general de materiales en el agua de mar</i>	50
Tabla 1.2 <i>Principales iones mayoritarios del agua de mar</i>	51
Tabla 2.1 <i>Preparación de muestras para incremento porcentual de sodio</i>	82
Tabla 2.2 <i>Preparación de muestras para incremento gramo a gramo</i>	84
Tabla 2.3 <i>Preparación de muestras para variación de temperatura</i>	86

OBJETIVO

Evaluar la viabilidad de la técnica de Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) para la determinación de la concentración de sodio en soluciones acuosas, mediante el análisis de su sensibilidad frente a variaciones controladas de concentración y la estabilidad de la señal espectral frente a cambios de temperatura. Asimismo, analizar de manera conceptual las diferencias entre el enfoque espectroscópico y los métodos tradicionales de medición de salinidad basados en conductividad eléctrica, con el fin de explorar el potencial de LIBS como alternativa para aplicaciones de monitoreo continuo.

INTRODUCCIÓN

La salinidad constituye uno de los parámetros fundamentales para la caracterización del agua de mar, ya que influye en procesos físicos, químicos y biológicos de relevancia ambiental y oceanográfica. Dado que el sodio representa uno de los iones mayoritarios presentes en el agua marina, su concentración se encuentra directamente relacionada con el contenido salino del medio. La determinación precisa de este elemento resulta, por tanto, de interés en aplicaciones como el monitoreo de calidad del agua, la evaluación del proceso de desalinización y el análisis de sistemas acuosos en entornos industriales.

Tradicionalmente, la salinidad se determina mediante mediciones de conductividad eléctrica, las cuales proporcionan una estimación indirecta del contenido total de sales disueltas. Sin embargo, el desarrollo de técnicas espectroscópicas ha abierto la posibilidad de evaluar la composición elemental del medio de manera directa. Es en este contexto que, la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) se presenta como una técnica analítica capaz de identificar y cuantificar elementos mediante el análisis de sus líneas características de emisión atómica. LIBS se basa en la generación de un plasma por medio de un pulso láser, seguido de la detección de la radiación emitida

durante el enfriamiento de los átomos excitados, permitiendo obtener información elemental casi al instante y con una mínima preparación de la muestra.

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la capacidad de un sistema experimental basado en LIBS para la determinación de sodio en soluciones acuosas, analizando su sensibilidad frente a variaciones controladas de concentración y su estabilidad ante cambios de temperatura. Para su realización, se diseñó e implementó un arreglo experimental que integra un láser pulsado Nd:YAG, un sistema de detección espectral acoplado mediante fibra óptica y un circuito de circulación de agua con protección óptica, con el propósito de garantizar mediciones reproducibles bajo condiciones controladas.

Los resultados obtenidos permitirán establecer la relación que existe entre la intensidad de emisión del sodio y su concentración, así como evaluar la respuesta del sistema ante variaciones térmicas moderadas. Asimismo, se explora la posibilidad de implementar mediciones continuas en configuraciones de flujo dinámico, lo que amplía el potencial de la técnica para aplicaciones de monitoreo en tiempo real.

En conjunto, esta investigación analiza la viabilidad de la técnica LIBS como alternativa basada en la determinación elemental directa del sodio para la evaluación de salinidad, contribuyendo al desarrollo de herramientas analíticas orientadas a aplicaciones ambientales, de investigación e industriales.

Capítulo 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El presente capítulo establece los fundamentos teóricos que sustentan el desarrollo del trabajo. En primer lugar, se aborda el contexto y la relevancia de la medición de salinidad, así como el alcance del estudio. Posteriormente, se describen los principios de la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser o LIBS por sus siglas en inglés, incluyendo su funcionamiento, parámetros experimentales y antecedentes históricos. Asimismo, se revisan sus aplicaciones en medios líquidos y su potencial para la determinación de sodio como indicador de salinidad, estableciendo una comparación conceptual con los métodos tradicionales basados en conductividad eléctrica. Este marco teórico proporciona las bases necesarias para comprender el diseño del sistema experimental y el análisis de resultados presentados en los capítulos siguientes.

1.1 Contexto y relevancia del estudio

La salinidad es una propiedad fundamental del agua de mar que influye directamente en su densidad, circulación y comportamiento termodinámico, desempeñando un papel esencial en la dinámica oceánica y en el sistema climático global (Libes, 2009). Las variaciones en la salinidad afectan procesos como las corrientes oceánicas profundas, las

capas oceánicas horizontales donde no se mezcla el agua y el transporte de nutrientes, lo que la convierte en un parámetro clave en estudios industriales, ambientales y oceánicos.

En la práctica oceanográfica moderna, la salinidad se determina principalmente a partir de mediciones de conductividad eléctrica, utilizando la Escala Práctica de Salinidad, que establece una relación empírica entre conductividad, temperatura y presión (Unesco, 1981; Fofonoff & Millard Jr, 1983). Este método permite estimar la concentración total de sales disueltas a partir de propiedades eléctricas del medio, y se ha consolidado como un estándar en instrumentación oceanográfica.

Entre los iones mayoritarios responsables de la salinidad del agua de mar, el sodio (Na^+) representa uno de los componentes más abundantes, con una proporción constante respecto al total de sales disueltas (Libes, 2009). Esta relación permite considerar la concentración de sodio como un indicador representativo del contenido salino de todo el sistema.

En los últimos años, el desarrollo de técnicas espectroscópicas han ampliado las posibilidades para la determinación elemental directa en distintos tipos de muestras. La Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) ha demostrado ser una herramienta versátil para la identificación y cuantificación elemental en sólidos, líquidos y gases, debido a su capacidad para generar y analizar emisiones características de los elementos presentes en las muestras (Cremers & Radziemski, 2006; Noll, 2012). La exploración de esta técnica para aplicaciones relacionadas con la medición de salinidad representa un área de oportunidad para evaluar la posibilidad de enfoques alternativos basados en la determinación directa de componentes iónicos mayoritarios.

1.2 Alcance y limitaciones del trabajo

El presente estudio se enfoca en el diseño, implementación y evaluación de un sistema experimental basado en la técnica de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) para la determinación de sodio en soluciones acuosas bajo condiciones controladas de

laboratorio. El alcance de este trabajo comprende el análisis de la sensibilidad del sistema frente a variaciones en la concentración de sodio y la evaluación de la estabilidad de la señal espectral ante cambios de temperatura moderados. Asimismo, se explora la viabilidad del enfoque como alternativa basada en la determinación elemental directa para aplicaciones potenciales de monitoreo continuo de salinidad.

Por otro lado, el alcance experimental del trabajo se limita al análisis de soluciones acuosas preparadas a partir de agua tridestilada y cloruro de sodio (NaCl) de alta pureza, en concentraciones controladas. Se evaluaron incrementos porcentuales y variaciones gramo a gramo en un rango que permitió analizar la respuesta del sistema ante cambios progresivos en la concentración del sodio. De igual manera, se realizaron pruebas a distintas temperaturas manteniendo constante la concentración, con el fin de estudiar la estabilidad de la señal espectral bajo condiciones térmicas moderadas. El análisis se centró específicamente en el doblete característico del sodio alrededor de 589 nm, debido a su intensidad y claridad espectral, utilizado como referencia para la evaluación cuantitativa.

No obstante, el trabajo presenta ciertas limitaciones que delimitan el alcance de los resultados obtenidos. En primer lugar los experimentos se realizaron utilizando soluciones preparadas a partir de agua tridestilada y NaCl de alta pureza, por lo que no se evaluó el comportamiento del sistema en muestras reales de agua de mar, cuya composición incluye otros iones mayoritarios y especies que podrían influir en la respuesta espectral. Asimismo, el análisis se centró exclusivamente en el sodio como un indicador representativo de la salinidad, sin considerar la cuantificación simultánea de otros componentes iónicos. De igual forma, no se efectuó una comparación experimental directa con sistemas basados en conductividad eléctrica, ni se realizaron pruebas en condiciones de campo, por lo que los resultados se restringen a condiciones controladas de laboratorio. Estas limitaciones establecen un marco claro para la interpretación de los resultados y señalan posibles líneas de investigación futuras.

1.3 Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS)

La Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) es una técnica analítica ampliamente utilizada para el análisis elemental debido a su versatilidad y rapidez de medición. Su aplicación abarca una amplia variedad de materiales y condiciones experimentales, lo que ha motivado un interés creciente en el estudio de sus fundamentos físicos y operativos. En este capítulo se describen los principios de funcionamiento de la técnica LIBS, abordando el proceso de generación y evolución del plasma, los mecanismos de emisión espectral y los principales parámetros experimentales que influyen en la señal obtenida, con el propósito de establecer el marco teórico necesario para comprender su aplicación en medios complejos analizados en capítulos posteriores.

1.3.1 Definición y principio de la técnica

La Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) es una técnica de espectroscopía de emisión óptica que permite realizar análisis elemental mediante la generación de un plasma a partir de la interacción de un pulso láser con la muestra. Cuando la densidad de potencia láser supera el umbral de ruptura del material, se produce la ablación de una pequeña cantidad de materia y la formación de un plasma compuesto por átomos, iones y electrones. A medida que el plasma se expande y se enfría, las especies excitadas regresan a estados con menor energía, emitiendo radiación electromagnética en longitudes de onda características de cada elemento químico, lo que posibilita su identificación por medio del análisis espectral. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

El principio fundamental de LIBS se basa en la relación directa de las líneas de emisión espectral observadas y la composición elemental de la muestra que se está analizando. Cada elemento presenta un conjunto único de transiciones electrónicas que se manifiestan como líneas discretas en el espacio de emisión, permitiendo realizar análisis cualitativos y, bajo ciertas condiciones, cuantitativos. Debido a que el plasma se

genera directamente sobre la muestra, LIBS no requiere preparación previa alguna y puede aplicar a una amplia variedad de materiales en diferentes estados físicos, lo que constituye una de sus principales ventajas frente a técnicas o métodos espectroscópicos convencionales. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

1.3.2 Generación del plasma inducido por láser

La generación del plasma en la técnica LIBS inicia cuando un pulso láser de corta duración es dirigido y enfocado sobre la superficie de la muestra. Al concentrarse la energía del láser en un área muy pequeña, se alcanza una densidad de potencia suficientemente alta para provocar la remoción de una pequeña cantidad de materia, proceso conocido como ablación. Este fenómeno ocurre cuando la energía suministrada por el láser supera el umbral necesario para romper los enlaces del material, dando lugar a la vaporización de la pequeña parte de la muestra. Este proceso permite transformar una fracción mínima del material analizado en una fase gaseosa altamente energizada, condición indispensable para la formación posterior del plasma y la obtención de información espectral característica de los elementos presentes. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006)

Una vez que el material es vaporizado por el pulso láser, la nube de material expulsado continúa absorbiendo energía, lo que provoca la ionización de los átomos y la liberación de electrones libres. Como resultado, se forma un plasma compuesto por electrones, iones y átomos con altas temperaturas y densidades de carga. Este plasma puede entenderse como una fuente luminosa transitoria cuya composición refleja directamente la composición del material analizado. La eficiencia en la formación del plasma depende de factores como la energía del pulso láser y las propiedades del material y constituye un paso crítico para garantizar que las líneas espectrales obtenidas contengan

información útil para el análisis elemental. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

Después de su formación, el plasma generado por LIBS experimenta una rápida expansión y un proceso de enfriamiento en escalas de tiempo del orden de microsegundos. Durante las primeras etapas, la emisión de plasma está constituida por una radiación continua extensa, asociada principalmente a la alta densidad de electrones libres. Conforme el plasma pierde energía y su temperatura disminuye, esta emisión continua se reduce y comienza a predominar las líneas de emisión iónicas y luego atómicas, las cuales contienen la información característica de los elementos presentes en la muestra.

Desde un punto de vista más práctico, esta evolución temporal es fundamental para la adquisición de señales LIBS, ya que nos permite seleccionar ventanas de tiempo adecuadas en las que la relación entre la señal o línea de emisión y el ruido es más óptima y la información obtenida a partir de esta técnica resulte más confiable para el análisis elemental. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

Con respecto al sistema de medición, la generación y evolución del plasma descritas con anterioridad están directamente relacionadas con la configuración del arreglo experimental LIBS. En un sistema típico, como se muestra en la Figura 1.1, el pulso láser es guiado y enfocado sobre la muestra mediante un conjunto óptico, mientras que la radiación emitida por el plasma es recolectada a través de lentes o fibras ópticas y dirigida hacia un espectrómetro acoplado a un detector. La correcta alineación del láser, el enfoque sobre la muestra y la geometría de recolección de emisión son aspectos clave para asegurar una señal estable y representativa.

La Figura 1.1 muestra un esquema general de un arreglo LIBS básico, en el cual se ilustran los principales componentes del sistema y el flujo del proceso de medición, desde la generación del plasma hasta la adquisición del espectro. Esta representación permite visualizar de manera sencilla la relación entre los fenómenos físicos involucrados y los

elementos del sistema experimental utilizados en la técnica LIBS. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006; Haider et al., 2012)

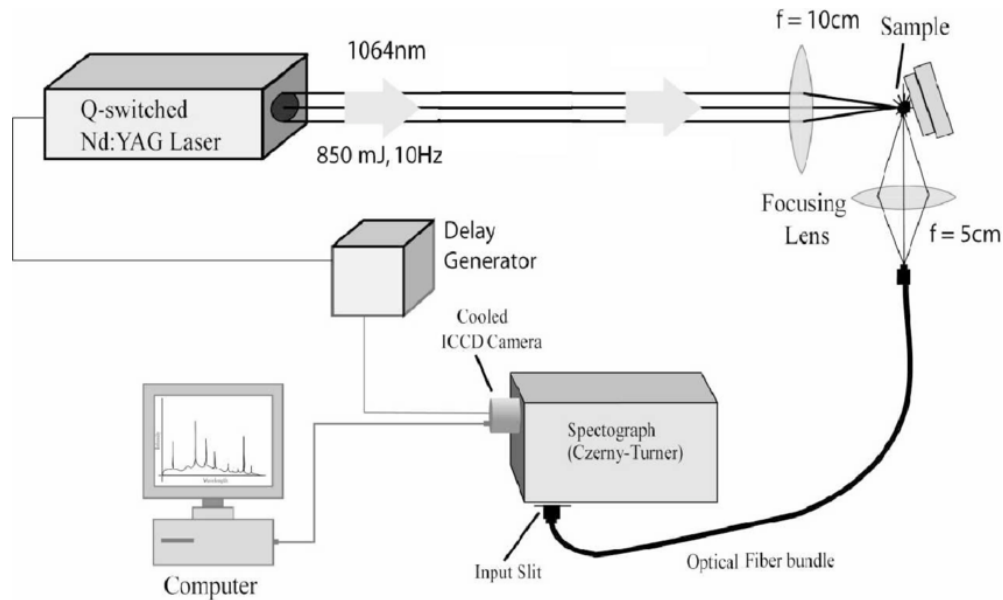


Figura 1.1 Esquema general de un arreglo LIBS.
Nota. Tomado de Haider et al. (2012).

1.3.3 Emisión espectral y obtención de información elemental

La información elemental en la técnica LIBS se obtiene a partir del análisis de la radiación emitida por el plasma durante su proceso de enfriamiento. Como se describió en la sección anterior, una vez que el plasma pierde energía, los átomos e iones excitados regresan a un estado con menor energía, emitiendo radiación en longitudes de onda específicas. Estas emisiones aparecen en el espectro como líneas discretas, cuya posición es característica de cada elemento químico presente en la muestra. La identificación elemental de LIBS se realiza comparando las longitudes de onda medidas con bases de datos espectrales de referencia, lo que permite asociar cada línea observada con un elemento determinado. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

Así como la identificación cualitativa, la intensidad de las líneas de emisión proporcionan información relacionada con la concentración de los elementos que están

presentes. En términos más generales, una mayor concentración de un elemento suele dar lugar a una mayor intensidad de sus líneas características, siempre que las condiciones experimentales se mantengan constantes. Sin embargo, en aplicaciones reales esta relación puede verse afectada por factores como la variabilidad del plasma, la interferencia espectral y la presencia de otros elementos en la muestra. Es por esto que, la obtención de información cuantitativa mediante LIBS suele requerir procedimientos adicionales, como calibraciones experimentales y la selección cuidadosa de líneas espectrales adecuadas como lo veremos en próximos capítulos. (Hahn & Omenetto, 2010; Keerthi et al., 2022).

1.3.4 Parámetros experimentales que influyen en LIBS

La calidad y la confiabilidad de la señal obtenida mediante la técnica de LIBS dependen de manera significativa de los parámetros experimentales utilizados durante las mediciones. Debido a que la generación del plasma y la emisión espectral asociada son procesos altamente sensibles a las condiciones del sistema, pequeñas variaciones en la configuración espectral pueden producir cambios apreciables en la intensidad, estabilidad y reproducibilidad de la señal. Por esta razón el control adecuado de los parámetros del láser, del enfoque óptico, del sistema de detección y del entorno de medición resulta fundamental para garantizar resultados consistentes y que puedan compararse con otros resultados. De igual manera, la correcta selección y ajuste de estos parámetros permite optimizar el desempeño del sistema LIBS y constituye un aspecto clave en el diseño y la implementación de arreglos experimentales confiables. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

Entre los parámetros más relevantes, se encuentra la energía del pulso láser, la duración del pulso, la longitud de onda y la frecuencia de repetición. La energía del pulso influye directamente en la cantidad de material que hará ablación y en la intensidad del mismo, mientras que la duración del pulso afecta la forma en la que se transfiere la energía

a la muestra. Por su parte, la longitud de onda condiciona la eficiencia de absorción del láser por el material, y la frecuencia de repetición está relacionada con la estabilidad del proceso cuando se realizan mediciones consecutivas. La correcta selección de estos parámetros permite generar un plasma lo suficientemente intenso, y esto a su vez permite que sea reproducible y no dañe la muestra ni induzca inestabilidad a la señal espectral. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

El enfoque del láser y la geometría de interacción entre el pulso láser y la muestra influyen de manera directa en la formación y estabilidad del plasma. La posición del foco con respecto a la superficie de la muestra determina el tamaño del área irradiada y, en consecuencia, la densidad de potencia alcanzada durante la ablación. Un enfoque adecuado permite generar un plasma más estable y reproducible, mientras que las desviaciones en la posición del foco pueden dar lugar a variaciones significativas en la intensidad de las señales espectrales.

De igual manera, la geometría de recolección de la emisión, definida por la disposición de lentes o fibras ópticas respecto al plasma, afecta la cantidad de radiación capturada por el sistema de detección. Asimismo, el control del enfoque y la geometría óptica resulta esencial para minimizar fluctuaciones experimentales y asegurar condiciones de medición consistentes en aplicaciones LIBS. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

Los parámetros del sistema de detección influyen de manera importante en la calidad de la señal espectral registrada en LIBS. Entre los más importantes se encuentra el tiempo de retardo entre el pulso láser y el inicio de la adquisición de la señal, así como el tiempo de integración del detector. La selección adecuada del tiempo de retardo permite evitar la etapa inicial de emisión continua intensa del plasma y favorecer la detección de las líneas de emisión atómicas e iónicas, mejorando la relación entre la señal espectral y el ruido.

Del mismo modo, el tiempo de integración determina la cantidad de radiación acumulada durante la medición y debe ajustarse de modo en la que capture la información suficiente sin saturar el detector. La optimización de estos parámetros resulta esencial para obtener espectros reproducibles y confiables, especialmente en aplicaciones donde se requiere comparar señales entre distintas mediciones. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

Las condiciones del entorno en el que se realiza la medición también puede influir en la señal obtenida mediante LIBS. Factores como el tipo de atmósfera circundante, la presión y la composición del medio en el que se genera el plasma afectan su expansión, enfriamiento y emisión espectral. En un sistema LIBS que opera en un medio como el aire, las interacciones del plasma con los gases presentes pueden modificar la intensidad de las líneas espectrales y contribuir a la aparición de interferencias. El control o la consideración de estas condiciones resulta importante para asegurar la repetibilidad de las mediciones y para interpretar adecuadamente los resultados obtenidos, especialmente cuando se comparan experimentos realizados con diferentes configuraciones o en distintos ambientes de medición. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

1.3.5 Ventajas y limitaciones fundamentales de la técnica

La espectroscopia de plasma inducido por láser se ha consolidado como una técnica analítica de gran interés debido a su versatilidad y a la posibilidad de realizar análisis elementales de manera rápida y directa. Sin embargo, como cualquier método de medición, LIBS presenta tanto ventajas que favorecen su implementación en diversas aplicaciones como también algunas limitaciones que deben de ser consideradas al momento de diseñar un sistema experimental y de interpretar los resultados obtenidos.

El conocimiento de estos aspectos resulta fundamental desde un enfoque ingenieril, ya que permite evaluar la viabilidad de la técnica para aplicaciones en

específico y orientar el desarrollo de estrategias que puedan mejorar su desempeño y su confiabilidad. En este sentido, el análisis conjunto de las fortalezas y restricciones de LIBS proporciona un marco adecuado para comprender su potencial y sus alcances dentro de sistemas de mediciones basados en espectroscopía de emisión óptica. (Hahn & Omenetto, 2010; Cremers & Radziemski, 2006).

Entre sus principales ventajas de la técnica LIBS destacan su capacidad para realizar análisis rápidos elementales, ya que la generación del plasma y la adquisición del espectro ocurren a escalas de tiempo muy cortas. Además, LIBS requiere mínima preparación de la muestra, lo que simplifica el proceso de medición y reduce el tiempo total del análisis en comparación con otras técnicas convencionales. Otra ventaja relevante es su versatilidad, dado que se puede aplicar al análisis de muestras en distintos estados físicos y bajo diversas condiciones ambientales. De igual manera, la posibilidad de realizar mediciones en campo y, en algunos casos, a distancia, convierte a LIBS en una herramienta atractiva para aplicaciones donde se requiere portabilidad o monitoreo rápido. Desde una perspectiva de ingeniería, estas características permiten integrar sistemas LIBS en arreglos compactos y robustos, facilitando su implementación en escenarios experimentales y aplicaciones prácticas. (Hahn & Omenetto, 2012; Cremers & Radziemski, 2006).

A pesar de sus ventajas la técnica LIBS presenta limitaciones inherentes que deben considerarse para una correcta interpretación de los resultados obtenidos mediante esta técnica. Una de las principales limitaciones es la variabilidad en la generación del plasma, lo que puede afectar la reproducibilidad de la señal espectral entre mediciones consecutivas. Asimismo, LIBS suele presentar límites de detección más elevados en comparación con técnicas analíticas convencionales de laboratorio, lo que puede restringir su aplicación en la detección de elementos presentes a muy bajas concentraciones.

Otra de las limitaciones a considerar incluye la presencia de interferencias espectrales y los efectos de matriz, donde la composición global de la muestra influye en la intensidad de las líneas de emisión, dificultando la cuantificación directa. Estas restricciones hacen necesario un control cuidadoso de los parámetros experimentales y, en algunos casos, el desarrollo de estrategias específicas para mejorar la estabilidad y confiabilidad de la señal espectral. (Hahn & Omenetto, 2012; Cremers & Radziemski, 2006).

Después de analizar las ventajas y limitaciones de la técnica podemos decir que, si bien LIBS es una técnica analítica versátil y de gran potencial, su desempeño depende del control adecuado de las condiciones experimentales y de la implementación de estrategias que disminuyan en gran medida las restricciones de la técnica en sí. En particular, aspectos como la estabilidad del plasma, la reproducibilidad de la señal y los efectos matriz han impulsado el desarrollo de configuraciones experimentales y metodologías específicas orientadas a mejorar la confiabilidad de las mediciones.

Este balance entre fortalezas y desafíos justifica la exploración de distintos enfoques y aplicaciones especializadas de la técnica, como aquellas orientadas al análisis de medios líquidos y al monitoreo de los parámetros de interés. Aspectos que se abordan en las secciones subsecuentes del presente trabajo. (Hahn & Omenetto, 2012; Cremers & Radziemski, 2006).

1.3.6 Base de datos NIST para la identificación de líneas espectrales

La identificación de las líneas de emisión observadas en espectros LIBS requiere el uso de base de datos espectroscópicas confiables que permitan asociar cada longitud de onda con transiciones electrónicas específicas. Una de las referencias más utilizadas a nivel internacional es la Atomic Spectra Database (ASD) del National Institute of Standards and Technology (NIST), la cual recopila datos experimentales y teóricos validados para una amplia variedad de elementos químicos.

La base de datos NIST ASD proporciona información detallada sobre longitudes de onda, energía de los niveles electrónicos, probabilidades de transición, configuraciones electrónicas y términos espectroscópicos. Toda esta información resulta fundamental para confirmar la identidad de las líneas observadas experimentalmente. En el caso del sodio, por ejemplo, el doblete característico alrededor de 588.99 y 589.59 nm se encuentra muy bien documentado en la base de datos del NIST, lo que permite validar la asignación espectral realizada en este presente trabajo. (Kramida & Ralchenko, 2016)

El acceso a la base de datos NIST ASD se realiza mediante su plataforma en línea, donde es posible seleccionar el elemento de interés, definir un rango de longitudes de onda y obtener una gráfica y una tabla con las líneas espectrales correspondientes. Para consultar las líneas del sodio, se selecciona la especie atómica Na I y se establece el intervalo espectral deseado, lo que permite descargar y visualizar en línea la información necesaria para compararlo con otros espectros obtenidos experimentalmente. Esta herramienta constituye un apoyo fundamental en el análisis y la interpretación de los resultados espectroscópicos obtenidos mediante la técnica LIBS, especialmente los obtenidos en el presente trabajo.

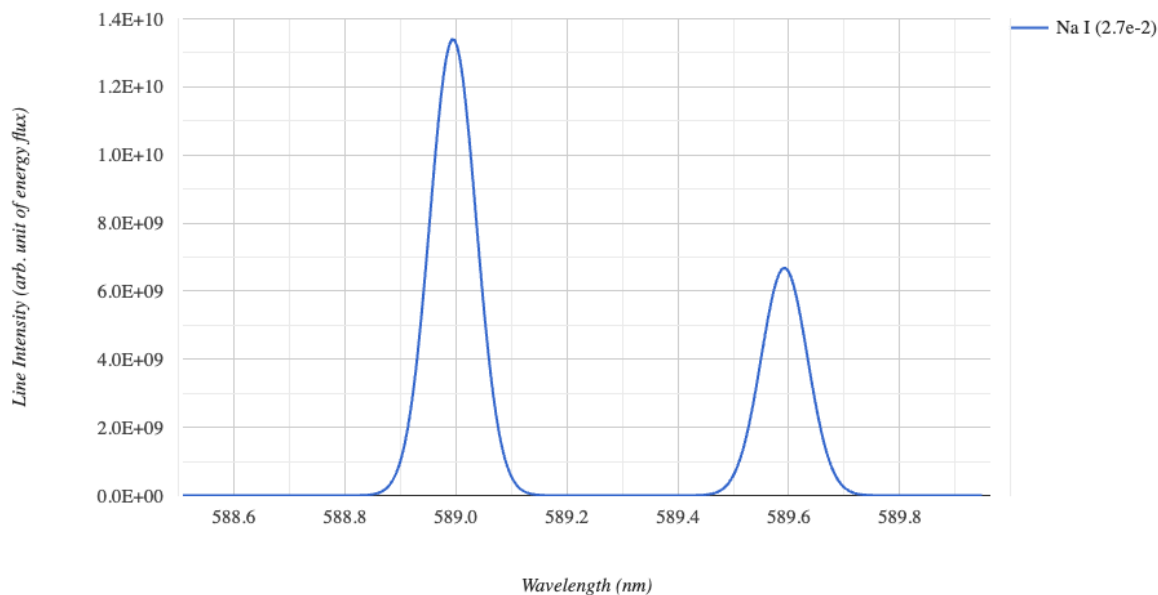


Figura 1.2 Espectro del sodio de la base de datos NIST ASD.

Nota. Tomado de (Kramida et al., 2016).

El sodio presenta un doblete de emisión característico en la región visible del espectro, con líneas centradas aproximadamente en 588.99 nm y 589.59 nm, correspondientes a transiciones electrónicas del sodio neutro (Na I). Estas líneas destacan por su alta intensidad y buena definición espectral, lo que facilita su identificación en mediciones espectroscópicas. En la Figura 1.2 se muestra el espectro simulado obtenido a partir de la base de datos *Atomic Spectra Database (ASD)* del NIST, donde puede observarse claramente el doblete característico del sodio en la región cercana a 589 nm, utilizado en este trabajo como referencia para el análisis de la concentración de sodio en solución.

1.4 Antecedentes históricos de la espectroscopía LIBS

Con el fin de contextualizar el desarrollo y las capacidades de la técnica de la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser, es prudente revisar los principales

antecedentes históricos y tecnológicos de esta técnica analítica. A lo largo de los siguientes apartados se describen los orígenes de LIBS, su desarrollo inicial como herramienta para el análisis elemental, la evolución de sus componentes tecnológicos y su consolidación como técnica moderna con aplicaciones en diversos campos científicos e industriales. Asimismo, se presenta el estado actual de la técnica y se identifican las principales tendencias y desafíos que han guiado a la investigación reciente. Esta revisión permite establecer el marco conceptual necesario para comprender las bases que sustentan el enfoque experimental de este trabajo y justifica la aplicación de LIBS en el análisis de parámetros relevantes como la salinidad.

1.4.1 Origen de la técnica

El desarrollo de la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) está ligada a los avances de la física del láser y a los estudios de la interacción entre el pulso láser y la materia. A partir de la invención del láser a inicios de la década de 1960, se comenzó a investigar los fenómenos que se asociaban a la generación de plasma mediante pulso de energía, lo que sentó las bases para el análisis espectroscópico de los distintos materiales. (Cremers & Radziemski, 2006)

Posteriormente, durante los primeros años de la década de 1960, los estudios sobre la emisión óptica del plasma inducido por láser permitieron observar que la radiación emitida durante la generación de plasma contenían las líneas espectrales características de los elementos presentes en las muestras. Estas emisiones, asociadas a transiciones electrónicas de especies atómicas e iónicas despertaron el interés de la comunidad científica por su potencial para la identificación elemental. Sin embargo, en esta primera etapa, dichos estudios se enfocaron principalmente en la comprensión de los fenómenos físicos involucrados, más que en el desarrollo de una técnica analítica sistemática. (Miziolek et al., 2006; Cremers & Radziemski, 2006)

La consolidación de la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) como técnica analítica ocurrió a principios de la década de 1980, específicamente en el año de 1981, cuando los trabajos desarrollados por Radziemski y Lore en el Laboratorio Nacional de los Álamos, demostraron de manera sistemática el uso del plasma inducido por láser como una fuente confiable para el análisis elemental. En estos estudios se establecieron configuraciones experimentales reproducibles y se evidenció que la emisión espectral del plasma podía emplearse para la identificación cualitativa y cuantitativa de elementos que están presentes en diferentes materiales. (Loree & Radziemski, 1981)

Es a partir de los resultados obtenidos por Radziemski y Lore que la técnica LIBS dejó de considerarse únicamente un fenómeno físico de interés académico y comenzó a reconocerse como una técnica espectroscópica independiente con aplicaciones muy variadas y analíticas, sentando las bases de su desarrollo y expansión en las décadas posteriores. (Cremers & Radziemski, 2006)

1.4.2 Desarrollo inicial de la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser

Tras la consolidación de la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser como técnica analítica a inicios de la década de 1980, la investigación sobre LIBS comenzó a orientarse hacia un desarrollo sistemático, enfocado en la comprensión de todos los procesos físicos involucrados en la formación y evolución del plasma, así como en la mejora de la reproducibilidad de las mediciones. Durante esta etapa inicial, muchos estudios se centraron en analizar la influencia de los parámetros experimentales con el objetivo de establecer bases metódicas más sólidas en el análisis experimental. Estos trabajos marcaron la transición LIBS desde una demostración experimental hacia una técnica analítica en desarrollo, sentando las bases para posteriores mejoras instrumentales y metodológicas. (Loree & Radziemski, 1981; Cremers & Radziemski, 2006)

Uno de los avances metodológicos más relevantes durante esta etapa inicial fue la incorporación del análisis temporal del plasma generado por el pulso láser, lo cual permitió mejorar significativamente la calidad de los espectros obtenidos. Algunos de estos estudios descubrieron que, inmediatamente después de la formación del plasma, la emisión está dominada por un fondo continuo e intenso y por contribuciones moleculares, lo cual dificulta la identificación de las líneas atómicas características. Como consecuencia a este problema, se comenzó a implementar el uso de retardos temporales entre la generación del plasma y la adquisición del espectro, con el fin de registrar la emisión cuando el plasma se encuentra en una etapa más estable y dominada por transiciones atómicas. (Radziemski et al., 1983; Cremers & Radziemski, 2006)

Como parte del avance y desarrollo de la técnica de Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser, la técnica comenzó a aplicarse progresivamente a una mayor diversidad de materiales, lo que permitió demostrar su versatilidad analítica. Durante esta etapa, la técnica se comenzó a emplear principalmente en el análisis elemental de sólidos, incluyendo metales, aleaciones y materiales geológicos, donde la generación de plasma resultaba relativamente estable y reproducible. Posteriormente se comenzó a explorar su aplicación en otros estados de la materia, como gases y líquidos, lo que planteó nuevos retos asociados a la interacción del pulso láser con la materia y la dinámica del plasma en diferentes medios. (Cremers & Radziemski, 2006; Hahn & Omenetto, 2010)

A pesar de todos los avances logrados durante las primeras etapas del desarrollo inicial de la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser, la técnica presentaba aún muchas limitaciones que restringen su aplicación a otras áreas de estudio. Entre algunos de los principales desafíos se encontraba la baja reproducibilidad de las señales espectrales y la ausencia de métodos de calibración robustos que permitieran la obtención de espectros de forma confiable. Asimismo, la dependencia de los parámetros experimentales y las limitaciones de la instrumentación disponibles para ese periodo dificulta la comparación sistemática de los resultados entre diferentes estudios. Estas

limitaciones dieron pauta a la necesidad de un mayor desarrollo tecnológico y metodológico, lo que impulsó la evolución posterior de LIBS, aspectos que se abordarán en el siguiente capítulo. (Cremers & Radziemski, 2006; Hahn & Omenetto, 2010)

1.4.3 Evolución tecnológica de LIBS

Uno de los factores importantes en la evolución tecnológica de la espectroscopía de plasma inducida por láser fue el desarrollo y perfeccionamiento de las fuentes láser pulsadas empleadas para la generación de plasma. Fue a partir de los años de 1990 que se comenzó la adopción general de los láseres Nd:YAG permitiendo un mayor control sobre parámetros críticos como la energía del pulso, la duración temporal y la frecuencia de repetición, lo que contribuyó a una generación de plasma mucho más estable y por lo tanto también más reproducible. Estos avances tecnológicos posibilitaron una mejor consistencia en la intensidad de las líneas espectrales y redujeron la variabilidad asociada a fluctuaciones en la interacción del láser con la materia o muestra. Gracias a estos avances, LIBS experimentó una mejora significativa en su desempeño, sentando las bases para su aplicación en entornos mejor controlados. (Cremers & Radziemski, 2006; Hahn & Omenetto, 2010)

De igual manera, la evolución de las fuentes láser, el desarrollo de los sistemas de detección y adquisición de señales fungió un papel fundamental en la mejora del desempeño de la espectroscopía de plasma inducido por láser. La incorporación de detectores intensificados de carga acoplada (ICCD) y, posteriormente, de cámaras CCD con capacidad de compuertas temporales permitió registrar la emisión espectral del plasma con mayor sensibilidad y resolución temporal. Estas tecnologías no solo facilitaron la selección precisa de ventanas temporales óptimas para la adquisición del espectro de emisión sino que también redujeron de forma significativa la contribución del fondo continuo y mejoraron la relación con respecto a la señal y el ruido. Además, el uso de espectrómetros multicanal posibilitó la adquisición simultánea de un amplio rango

espectral, lo que incrementó la eficiencia del análisis elemental y contribuyó a una mayor confiabilidad de los resultados de mediciones realizadas con la técnica LIBS. (Cremers & Radziemski, 2006; Hahn & Omenetto, 2012)

Como parte de la evolución tecnológica de LIBS, se desarrollaron diversas configuraciones experimentales con el objetivo de mejorar la eficiencia en la regeneración del plasma y aumentar la intensidad de los espectros captados. Entre algunas de las diferentes configuraciones más importantes tenemos la técnica de doble pulso (DP-LIBS), en la cual se emplean dos pulsos láser separados por un intervalo temporal controlado para incrementar la temperatura y densidad del plasma, lo que se traduce a una mejora en la sensibilidad analítica.

Además, se exploraron configuraciones co-lineales y ortogonales de doble pulso, así como el uso de geometrías especiales de colección óptica, incluyendo sistemas telescópicos y fibras ópticas con el fin de mejorar la captación de la radiación del plasma. (Stratis et al., 2000; Hahn & Omenetto, 2010).

De manera paralela a los avances en la instrumentación y configuraciones experimentales, la evolución tecnológica de LIBS estuvo acompañada por el desarrollo de técnicas de procesamiento y análisis de datos orientados a mejorar la confiabilidad de los espectros obtenidos. Durante esta etapa, se incorporaron algunos métodos de corrección de fondo y normalización espectral con el objetivo de reducir la influencia de la emisión continua y de fluctuaciones del plasma en la intensidad de las líneas espectrales.

De este modo, comenzaron a utilizarse enfoques estadísticos y multivariados básicos para el tratamiento de los espectros, permitiendo una mejor discriminación entre señal espectral y ruido, así como una interpretación robusta de la información del espectro. La integración de todas estas herramientas de procesamiento contribuyó de manera significativa al desarrollo analítico de LIBS, facilitando la comparación de resultados y sentando las bases para técnicas más avanzadas de análisis de datos que

serán empleadas posteriormente en el continuo desarrollo de la técnica. (Cremers & Radziemski, 2006; Hahn & Omenetto, 2012).

1.4.4 Estado actual y tendencias de la técnica

En la actualidad, la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) se reconoce como una técnica analítica consolidada dentro del campo del análisis elemental, debido a su capacidad para realizar mediciones rápidas, con mínima preparación de la muestra y aplicable a una gran variedad de materiales. Gracias a los avances tecnológicos y metodológicos alcanzados en las últimas décadas, LIBS ha logrado una mayor robustez y confiabilidad, lo que permitió su adopción tanto en entornos de laboratorio como en aplicaciones en ubicaciones de origen natural. Estas características han posicionado a la técnica como una alternativa frente a otros métodos tradicionales, especialmente en escenarios donde se requiere un análisis inmediato, versátil y portabilidad. (Hahn & Omenetto, 2012; Rakovský et al., 2014).

Una de las tendencias más importantes para el estado actual de la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser es el desarrollo de sistemas LIBS portátiles, los cuales han ampliado de manera significativa el alcance de la técnica hacia aplicaciones de campo y en tiempo real. La constante reducción en el tamaño de componentes como equipo óptico, fuentes láseres y sistemas de detección han permitido la construcción de equipos transportables capaces de operar fuera de laboratorio, sin comprometer de forma sustancial la calidad de los espectros. Estos avances han impulsado el uso de LIBS en áreas como el monitoreo ambiental, la exploración geológica, el control de procesos industriales y el análisis de materiales en condiciones extremas o de difícil acceso. De esta manera la técnica LIBS se ha convertido en una herramienta versátil para el análisis elemental en campo, característica que la separa de otras técnicas convencionales. (Rakovský et al., 2014; Harmon et al., 2013)

De forma paralela al desarrollo de sistemas portátiles, la creciente integración de técnicas avanzadas de procesamiento y análisis de datos, orientados a mejorar la interpretación de los espectros obtenidos son una parte importante del estado actual de la técnica. En aplicaciones modernas de LIBS, el tratamiento espectral incluye de manera rutinaria procedimientos de corrección de fondo, normalización de intensidades y selección automática de líneas espectrales, lo que contribuye a reducir la influencia de fluctuaciones de plasma y efectos de matriz.

Asimismo, se ha incrementado el uso de métodos estadísticos y multivariados para la clasificación y cuantificación elemental, permitiendo extraer información de manera más confiable a partir de grandes volúmenes de datos espectrales. La incorporación de estas técnicas ha fortalecido el desempeño en el análisis de LIBS y ha ampliado su aplicación en entornos complejos, lo cual ha consolidado a la técnica como confiable y robusta dentro del análisis elemental. (Hahn & Omenetto, 2012; Harmon et al., 2013).

A pesar de los avances alcanzados y de su consolidación como técnica analítica moderna, la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser enfrenta aún diversos retos que son actualmente líneas activas de investigación. Entre los principales desafíos se encuentran la influencia de los efectos de matriz en la intensidad de las líneas espectrales. El efecto matriz provoca que la influencia de los efectos químicos y físicos de la muestra afecten la generación de plasma y la emisión espectral. Por lo que, perjudica la intensidad de las líneas espectrales aún con la misma concentración en diferentes tipos de muestra.

Por otro lado, la aplicación de LIBS en medios complejos, como líquidos y ambientes acuosos, continúa representando un reto debido a la dinámica del plasma y a la atenuación de la señal espectral. Actualmente, la investigación se orienta hacia el desarrollo de estrategias experimentales y metodológicas que permitan mejorar la reproducibilidad, la sensibilidad y comparabilidad de resultados, con el objetivo de

ampliar el alcance de la técnica LIBS en aplicaciones ambientales, industriales y marinas. (Hahn & Omenetto, 2012; Rakovský et al., 2014).

1.4.5 Relación de los antecedentes con el presente trabajo

A partir de los antecedentes históricos vistos en esa sección y el estado actual de la técnica se reconoce que LIBS ha ido evolucionando desde sus primeras aplicaciones hasta ser consolidada como una técnica sumamente estudiada, confiable y versátil, en especial para el análisis elemental. Los avances en fuentes láser, sistemas de detección, configuraciones experimentales y métodos de procesamiento de datos han permitido mejorar la reproducibilidad y robustez de las mediciones, ampliando la variedad de materiales y entornos en los que puede aplicar la técnica. Sin embargo, la literatura sobre la investigación de la técnica señala que aún persisten desafíos importantes para la implementación de LIBS en medios complejos como lo son los acuosos, donde los efectos de matriz y la dinámica del plasma continúan influyendo de manera significativa en la calidad de la señal espectral. (Hahn & Omenetto, 2012; Rakovský et al., 2014).

En este contexto, y considerando los desafíos asociados al análisis de medios acuosos mediante la técnica de Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser, este trabajo se dirige al estudio únicamente del sodio como elemento representativo en muestras de agua de mar, haciendo uso de las capacidades actuales de la técnica LIBS. La elección se fundamenta en la relevancia del sodio como uno de los principales componentes iónicos del agua de mar y su relación con la salinidad, parámetro de uso importante en estudios oceanográficos y ambientales. Asimismo, este trabajo busca contribuir al desarrollo de una herramienta capaz de realizar mediciones continuas de salinidad, que permita a los investigadores obtener este valor de manera confiable, superando las limitaciones asociadas a métodos indirectos.

1.5 Aplicaciones generales de la espectroscopía LIBS

La Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser se ha consolidado como una técnica analítica ampliamente utilizada en diversos campos científicos e industriales debido a su versatilidad, rapidez de medición y capacidad para realizar análisis elemental con mínima preparación de la muestra. Estas características han permitido que la técnica LIBS sea aplicada en contextos muy variados, que van desde el control de materiales y procesos industriales hasta el monitoreo ambiental y el análisis de muestras de interés científico. La posibilidad de obtener información elemental de manera casi inmediata, así como de operar en condiciones de campo y en entornos complejos, han impulsado el uso de esta técnica más allá de aplicaciones puramente de laboratorio. Como consecuencia de esto, LIBS se reconoce actualmente como una herramienta flexible cuyo alcance depende en gran medida del tipo de muestra, el entorno de medición y de la configuración experimental empleada, lo que ha dado lugar a un amplio espectro de aplicaciones reportadas en la literatura. (Hahn & Omenetto, 2012; Cremers & Radziemski, 2006).

En el ámbito industrial, la técnica LIBS ha encontrado un amplio campo de aplicaciones debido a su capacidad de realizar identificación rápida de materiales y control de calidad en diferentes etapas de los procesos de producción. La técnica se ha utilizado para la caracterización de aleaciones metálicas, la verificación de composición química en líneas de producción y la detección de contaminantes en materias primas, permitiendo tomas de decisiones ágiles y basadas en mediciones directas.

De igual manera, la posibilidad de integrar un sistema LIBS en arreglos compactos y automatizados ha favorecido su implementación en entornos industriales donde se requiere del monitoreo casi en tiempo real. Estas aplicaciones aprovechan la rapidez de medición y la mínima preparación de la muestra de LIBS, características que la convierten en una herramienta adecuada para el análisis de materiales y el aseguramiento de la calidad en procesos industriales. (Hahn & Omenetto, 2012; Cremers & Radziemski, 2006; Legnaioli et al., 2020).

Respecto al área ambiental, la técnica LIBS ha sido ampliamente utilizada para el monitoreo y análisis de contaminantes en diferentes matrices como suelos, sedimentos y cuerpos de agua. Su capacidad para realizar mediciones rápidas y sin preparación de la muestra, nuevamente la convierten en una herramienta atractiva para evaluaciones ambientales donde se requiere obtener información elemental de forma oportuna. En particular, LIBS ha sido utilizada para la detección de metales pesados y elementos mayoritarios relevantes en estudios de la calidad ambiental, así como también para el seguimiento de procesos de contaminación. A su vez, la posibilidad de implementar un sistema LIBS en configuraciones portátiles o de campo representa una ventaja significativa frente a técnicas tradicionales que requieren análisis de laboratorio, permitiendo un monitoreo más flexible y adaptado a las condiciones del entorno. (Hahn & Omenetto, 2012; Cremers & Radziemski, 2006; Keerthi et al., 2022)

Además de las aplicaciones industriales y ambientales la técnica LIBS ha sido empleada en diversos campos científicos especializados que aprovechan su capacidad de análisis elemental rápido y mínimamente invasivo. En relación con geología y minería, LIBS se utiliza para la identificación de minerales y la caracterización elemental de rocas y suelos, facilitando su estudio y clasificación de materiales. En el ámbito de patrimonio cultural, la técnica ha permitido analizar obras de arte y objetos arqueológicos sin causar daños significativos, proporcionando información sobre pigmentos, materiales y procesos de fabricación. De igual forma, LIBS ha encontrado aplicaciones en el área forense y biomédica, donde se emplea para la identificación de residuos, tejidos o fluidos de interés.

Un ejemplo destacado de su alcance científico es su uso en la exploración planetaria, donde sistemas LIBS han sido integrados en misiones espaciales para el análisis remoto de la composición elemental de superficies extraterrestres. Estas aplicaciones ponen en evidencia la gran capacidad y flexibilidad de la técnica, así como su capacidad de adaptarse a contextos muy diversos, más allá de un entorno de

laboratorio tradicional. (Hahn & Omenetto, 2012; Cremers & Radziemski, 2006; Wiens et al., 2013)

La amplia diversidad de aplicaciones descritas demuestran que la espectroscopía LIBS es una técnica muy flexible cuyo desempeño y alcance dependen en gran medida del tipo de muestra y del entorno de medición. Si bien su implementación en sólidos y materiales secos ha sido ampliamente estudiado y consolidado, la extensión de la técnica a medios líquidos introduce retos adicionales que requieren consideraciones experimentales específicas.

Factores como la interacción del láser con el líquido, la estabilidad del plasma y la reproducibilidad de la señal hacen necesario el desarrollo de configuraciones y estrategias experimentales particulares para garantizar mediciones confiables. Es en este contexto que, el análisis de LIBS en líquidos representa una evolución y adaptación de la técnica y un campo de investigación activo cuya comprensión resulta fundamental para aplicaciones ambientales y de monitoreo continuo. Estas consideraciones motivan el contenido del siguiente apartado, en el cual se abordan los principales desafíos y enfoques experimentales asociados a la implementación de LIBS en medios líquidos.

1.6 Implementación de LIBS en medios líquidos

Aunque la espectroscopía de plasma inducida por láser ha demostrado gran potencial para el análisis elemental en muestras sólidas, su aplicación en medios líquidos presenta desafíos adicionales relacionados con la interacción del láser con el líquido y la formación del plasma. En particular, la rápida disipación de energía, la corta vida del plasma y la dificultad de lograr una señal reproducible ha motivado el desarrollo en enfoques experimentales específicos para adaptar la técnica LIBS al análisis de soluciones acuosas.

Como forma de contrarrestar estos problemas o limitaciones, diversos estudios han propuesto y evaluado distintas estrategias de muestreo y configuración experimental, con el objetivo de mejorar la estabilidad del plasma, la sensibilidad analítica y la confiabilidad de las mediciones. Es en este contexto que en este capítulo se revisan las principales aplicaciones de LIBS en medios líquidos, así como en los enfoques experimentales empleados para su implementación, relevantes para el desarrollo del presente trabajo.

1.6.1 Retos del análisis de líquidos mediante LIBS

El análisis elemental en medios acuosos mediante la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser presenta retos significativamente mayores en comparación con el análisis de sólidos, debido a las particularidades físicas de la interacción entre el láser y el líquido. Uno de los principales problemas o desafíos es la disipación rápida de la energía del plasma hacia el líquido circundante, lo que provoca una vida útil del plasma más corta y una reducción en la intensidad de la emisión de los espectros. En ese sentido, la formación de burbujas, salpicaduras y ondas superficiales durante la ablación láser introduce fluctuaciones en las condiciones experimentales, afectando la reproducibilidad de las señales y dificultando la cuantificación elemental. Estas limitaciones, que ya han sido documentadas por diversas investigaciones, constituyen uno de los principales obstáculos para la aplicación de LIBS en soluciones acuosas y medios líquidos. (Hahn & Omenetto, 2012; Cheri & Tavassoli, 2011)

Además de los retos que conllevan la formación y enfriamiento del plasma, el análisis de LIBS en líquidos enfrenta problemas de carácter experimental que afectan la reproducibilidad de las mediciones. Durante la interacción del pulso láser con la superficie líquida se producen fenómenos como salpicaduras, formación de burbujas y deformaciones en la superficie, lo que provoca variaciones significativas en las condiciones de ablación entre un disparo y otro. Estas fluctuaciones influyen

directamente en la cantidad de material involucrado en la formación del plasma, generando una dispersión considerable en la intensidad de las líneas espectrales registradas. Como consecuencia, la repetibilidad de los espectros obtenidos en líquidos suele ser inferior a la observada en muestras sólidas, lo que representa un problema importante en el desarrollo de la técnica de LIBS. (Hahn & Omenetto, 2012; Cheri & Tavassoli, 2011).

Las dificultades físicas y experimentales asociadas al análisis LIBS en líquidos se traducen directamente en limitaciones analíticas que afectan la sensibilidad y la confiabilidad de la técnica. En particular, la corta vida del plasma y la baja intensidad emitida suelen dar lugar a límites de detección más elevados en comparación con los obtenidos en sólidos, lo que restringe la identificación de elementos presentes a bajas concentraciones.

A su vez, la composición química del medio líquido introduce efectos de matriz significativos, ya que la presencia de otros iones y especies disueltas influye en los procesos de excitación y emisión del plasma, dificultando el establecimiento de relaciones directas entre la intensidad espectral y la concentración del elemento analizado. Estas condiciones complican el uso de calibraciones universales y limitan la cuantificación, lo cual ya ha sido mencionado en investigaciones sobre la aplicación de LIBS en líquidos. (Hahn & Omenetto, 2012; Cheri & Tavassoli, 2011)

1.6.2 Estrategias experimentales para LIBS en líquidos

Como respuesta a los retos físicos, experimentales y analíticos asociados al análisis de líquidos mediante Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser, se han desarrollado diversas estrategias experimentales orientadas a adaptar la técnica LIBS a este tipo de medios. Estas aproximaciones buscan en general, mejorar la estabilidad del plasma,

reducir la variabilidad de las señales espectrales y aumentar la sensibilidad analítica mediante la modificación de la interacción entre el láser y la muestra o el método de muestreo.

A lo largo de las investigaciones, previas se han reportado enfoques que van desde configuraciones experimentales simples como la incidencia directa del láser sobre la superficie líquida, hasta configuraciones más elaboradas que incluyen la alteración del estado físico de la muestra o el empleo de flujos continuos. La diversidad de las estrategias empleadas refleja la complejidad inherente al análisis de muestras líquidas con LIBS y pone en evidencia la necesidad de seleccionar configuraciones experimentales adecuadas en función del tipo de muestra y de la aplicación específica, como se discute en algunas de las revisiones generales y estudios recientes en muestras líquidas. (Hahn & Omenetto, 2012; Keerthi et al., 2022)

Uno de los métodos más simples para aplicar LIBS en medios líquidos consiste en la incidencia del pulso láser directamente sobre la superficie del líquido en reposo, conocida comúnmente como LIBS en líquido en volumen o *bulk liquid*. Esta configuración presenta la ventaja de una implementación experimental sencilla, ya que no requiere modificaciones significativas del sistema óptico ni del método de muestreo. Sin embargo, diversos estudios han señalado que esta estrategia se ve extremadamente limitada por la inestabilidad de la superficie líquida durante la interacción del láser, lo que provoca fenómenos como salpicaduras, formación de burbujas y fluctuaciones en el material involucrado en la formación del plasma. Como consecuencia de esto, la reproducibilidad de la señal espectral suele ser muy baja y los límites de detección alcanzables resultan poco favorables para aplicaciones cuantitativas, específicamente en soluciones acuosas complejas. Estas limitaciones, ampliamente documentadas en muchos trabajos, han motivado a la exploración de otras configuraciones experimentales que permitan un mayor control sobre el proceso de generación de plasma en medios líquidos. (Hahn & Omenetto, 2012; Cheri & Tavassoli, 2011; Keerthi et al., 2022).

Con el objetivo de mejorar la estabilidad del plasma y reducir los problemas asociados a la interacción directa del láser con una superficie líquida estática, se han propuesto diversas estrategias experimentales basadas en la modificación del estado físico de la muestra. Entre estas aproximaciones se encuentra el uso de gotas (droplets), aerosoles y la conversión de fase de líquido a sólido mediante congelación, las cuales buscan controlar la cantidad de líquido o material involucrados en la ablación y reducir las fluctuaciones en la formación del plasma. En particular, el empleo de gotas y aerosoles permite generar volúmenes pequeños y repetibles en cada muestra, mientras que la congelación transforma el sistema en una muestra sólida temporal, facilitando condiciones más estables de ablación.

Sin embargo, estas estrategias conllevan una mayor complejidad experimental y, en algunos casos, una limitada capacidad para reflejar la composición global de la muestra o limitaciones en la continuidad de la medición. A pesar de esto, estos enfoques han demostrado mejoras en la reproducibilidad y en los límites de detección en comparación con configuraciones de líquido en volumen, y continúan siendo objeto de estudio en aplicaciones específicas de LIBS líquidos. (Keerthi et al., 2022; Hahn & Omenetto, 2012)

Además de las estrategias basadas en la modificación del estado físico del líquido o muestra, se han desarrollado técnicas asistidas e híbridas con el propósito de mejorar la eficiencia en la generación de plasma y aumentar la intensidad de la señal espectral para LIBS en muestras acuosas. Entre las técnicas más importantes se encuentra el uso de LIBS de doble pulso, donde un segundo pulso láser se emplea para recalentar o expandir el plasma inicial, así como configuraciones que incorporan el confinamiento del plasma mediante campos externos o geometrías específicas.

De igual forma, se han propuesto técnicas como LIBS asistido por nanopartículas (NELIBS), las cuales buscan incrementar la absorción de la radiación láser y favorecer la formación del plasma. Si bien estos dos enfoques han demostrado mejoras en la

sensibilidad y en los límites de detección, su implementación conlleva una mayor complejidad experimental y un control más estricto de las condiciones de medición, lo que limita su aplicación en sistemas orientados al análisis continuo o en campo. Sin embargo, estas técnicas representan avances importantes en el uso de LIBS en el análisis de medios líquidos y continúan siendo objetos de investigación activa. (Hahn & Omenetto, 2012; Keerthi et al., 2022).

Como una alternativa a las configuraciones estáticas y a las técnicas asistidas de mayor complejidad, se han desarrollado enfoques experimentales basados en el flujo continuo de la muestra, los cuales buscan proporcionar condiciones más estables y reproducibles para la generación de plasma en muestras líquidas. En estas configuraciones, el líquido se presenta al láser con un movimiento constante, lo que permite una renovación continua de la superficie de interacción del pulso láser y reduce la acumulación de perturbaciones asociadas a disparos sucesivos.

En definitiva, este tipo de estrategias han demostrado ser particularmente atractivas para aplicaciones que requieren mediciones repetitivas o continuas, ya que contribuyen a mejorar la estabilidad del plasma y la consistencia de la señal espectral. Dentro de este grupo, los sistemas basados en chorros líquidos (liquid jet) han sido identificados como uno de los enfoques más prometedores para el análisis LIBS en soluciones acuosas, al combinar una geometría de interacción bien definida con la posibilidad de monitorear en tiempo real, lo que lo posiciona como una alternativa relevante para los estudios orientados a la medición continua de parámetros en agua. (Keerthi et al., 2022; Cheri & Tavassoli, 2011).

1.6.3 LIBS en chorro líquido (water jet)

La técnica de LIBS en chorro líquido se basa en la generación de un flujo continuo de la muestra, el cual interacciona con el pulso láser en forma de chorro delgado y estable sobre el que se induce la formación del plasma. A diferencia de las configuraciones de líquido

en reposo, en este enfoque la interacción del láser con la muestra ocurre sobre una superficie continuamente renovada, lo que nos permite mantener condiciones de ablación más consistentes entre disparos consecutivos. El plasma se forma generalmente en la superficie del chorro líquido donde también interactúa con el aire, es en este punto donde la geometría bien definida del chorro contribuye a un mayor control de la región de interacción y a una reducción de las perturbaciones asociadas a salpicaduras o deformaciones de la superficie. Este principio experimental posiciona al método de chorro líquido como una alternativa eficaz para adaptar la técnica de LIBS al análisis de soluciones líquidas, particularmente en aplicaciones donde se requiere de mayor estabilidad y repetibilidad de los espectros obtenidos. (Cheri & Tavassoli, 2011; Keerthi et al., 2022)

La aplicación de la técnica de chorro líquido en LIBS ofrece diversas ventajas experimentales frente a configuraciones de líquido en reposo y a otras estrategias de muestreo. La renovación continua de la superficie de interacción entre el pulso láser y la muestra permite minimizar los efectos acumulativos de disparos sucesivos, reduciendo la influencia de salpicaduras, burbujas y deformaciones persistentes en el líquido. Como consecuencia, se obtiene una mayor estabilidad del plasma y una mejor reproducibilidad de la señal espectral, aspectos fundamentales para el análisis cuantitativo. De igual manera, la geometría bien definida del chorro facilita un control más preciso de la región de interacción láser con la muestra y favorece condiciones experimentales más consistentes. Son estas características que hacen a la técnica de chorro líquido particularmente adecuada para aplicaciones que requieren mediciones continuas en soluciones acuosas como se ha reportado en trabajos anteriores. (Cheri & Tavassoli, 2011; Keerthi et al., 2022)

La técnica de LIBS en chorro líquido ha sido aplicada en diversos estudios para el análisis elemental de soluciones acuosas, demostrando su viabilidad tanto en enfoques cualitativos como cuantitativos. En particular, se han reportado aplicaciones orientadas a

la detección y cuantificación de metales en agua, donde el uso de la técnica de chorro líquido ha permitido obtener curvas de calibración con comportamientos lineales y una mejora en la reproducibilidad de la señal espectral en comparación con técnicas como líquido estático.

Trabajos anteriores han demostrado la capacidad de esta técnica para analizar elementos como plomo y cadmio en soluciones acuosas, así como otros iones de interés ambiental, destacando la reducción de las fluctuaciones disparo a disparo y la posibilidad de realizar mediciones repetitivas bajo condiciones experimentales controladas. Estos resultados respaldan el potencial del chorro líquido como una estrategia experimental eficaz para adaptar IIBS en el análisis de líquidos y dan evidencia a su aplicación en estudios de monitoreo o caracterización de sistemas acuosos. (Cheri & Tavassoli, 2011; Keerthi et al., 2022)

La elección de la configuración de chorro líquido o *water jet* en el presente trabajo se fundamenta en las ventajas experimentales y analíticas reportadas en la literatura para la aplicación de LIBS en soluciones acuosas. En especial, la posibilidad de trabajar con un flujo continuo de la muestra permite realizar mediciones repetitivas bajo condiciones más estables, lo que resulta relevante para estudios orientados en el monitoreo continuo de parámetros en el agua.

Asimismo, la estabilidad del plasma y la mejora en la reproducibilidad de la señal espectral asociadas al uso de la técnica de chorro líquido contribuyen a mitigar algunos de los efectos de matriz y las fluctuaciones experimentales típicamente observadas en configuraciones de líquido estático. Estas características hacen que el chorro líquido sea una estrategia adecuada para el análisis de elementos mayoritarios en agua de mar y para la exploración de enfoques alternativos para determinar la salinidad en el agua de mar mediante LIBS. En este sentido, el uso de chorro líquido se ajusta con el objetivo de este trabajo y proporciona una base sólida para el desarrollo del arreglo experimental descrito en los capítulos siguientes. (Cheri & Tavassoli, 2011; Keerthi et al., 2022)

1.7 Salinidad en el agua de mar

La salinidad constituye uno de los parámetros fisicoquímicos más importantes en el estudio del agua de mar, ya que influye directamente en propiedades como la densidad, la conductividad eléctrica y la dinámica oceánica. La variación en la concentración de sales disueltas afecta procesos físicos, químicos y biológicos, convirtiéndose en una variable fundamental en investigaciones oceanográficas y ambientales. Dado que el presente trabajo se enfoca en la detección espectroscópica del sodio como indicador de salinidad, resulta muy necesario describir los conceptos fundamentales relacionados con la composición del agua de mar y los métodos tradicionales empleados para su determinación.

1.7.1 Definición y conceptos fundamentales

La salinidad es una propiedad fisicoquímica fundamental del agua de mar que se refiere a la cantidad total de sustancias inorgánicas disueltas presentes en una muestra. De forma clásica, la salinidad se define como la masa de sales residuales obtenidas tras la evaporación completa del agua y la conversión de compuestos en formas estables; sin embargo, esta definición evolucionó con el tiempo y con el desarrollo de métodos instrumentales más precisos. En términos generales, la salinidad representa la suma de los principales iones disueltos en el agua de mar, tales como cloruro, sodio, sulfato, magnesio, calcio y potasio, cuya proporción relativa permanece constante en el océano abierto. (Libes, 2009)

En la oceanografía moderna, la determinación de la salinidad ya no se realiza mediante evaporación directa sino a partir de mediciones de conductividad eléctrica,

temperatura y presión. Este enfoque dio origen a la Escala Práctica de Salinidad de 1978 (PSS-78), en la cual la salinidad se define como una magnitud adimensional obtenida a partir de la relación entre la conductividad de la muestra y la conductividad de una solución patrón de cloruro de potasio (KCl) bajo condiciones específicas. Este método se adoptó debido a su mayor precisión, reproducibilidad y facilidad de medición en campo, convirtiéndose en un estándar internacional para estudios oceanográficos. (Libes, 2009)

El valor promedio de la salinidad del océano abierto es aproximadamente 35 PSU, lo que equivale a cerca de 35 g/kg de sales disueltas en agua de mar. No obstante, este valor no es constante en todos los ambientes marinos, ya que puede variar en función de procesos como la evaporación, la precipitación, el aporte de agua dulce proveniente de ríos o deshielo, así como la circulación oceánica. Estas variaciones regionales influyen directamente en propiedades físicas como la densidad del agua y, en consecuencia, la estratificación y dinámica de los océanos. Por ello la salinidad constituye un parámetro clave para estudios físicos, químicos y biogeoquímicos del ambiente marino. (Libes, 2009)

Dentro de los componentes iónicos que contribuyen a la salinidad, el sodio (Na^+) constituye uno de los iones mayoritarios del agua de mar y mantiene una proporción relativamente constante con respecto al total de sales disueltas. Esta relación permite considerar la concentración de sodio como un indicador representativo de la salinidad en sistemas controlados. En el contexto de este trabajo, el análisis espectroscópico del sodio mediante la técnica LIBS se plantea como una posible estrategia para evaluar la salinidad desde la perspectiva elemental, lo que hace necesario describir con detalle la composición iónica del agua de mar.

1.7.2 Composición iónica del agua de mar

El agua de mar no es una solución simple de cloruro de sodio, sino un sistema complejo que contiene una amplia variedad de sustancias disueltas. Estas incluyen iones

mayoritarios, nutrientes, gases disueltos, materia orgánica y elementos traza, cuya presencia y concentración determina muchas de las propiedades físicas y químicas del medio marino. Aunque la salinidad está dominada por un conjunto reducido de iones principales, la composición total del agua de mar refleja la interacción de procesos geológicos, biológicos y atmosféricos a lo largo del tiempo. (Libes, 2009)

Clasificación	Ejemplos principales	Rango aproximado de concentración
Iones mayoritarios	Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+	> 1 g/kg
Nutrientes disueltos	NO_3^- , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-}	mg/L – $\mu\text{g/L}$
Elementos traza	Fe, Cu, Zn, Mn	$\mu\text{g/L}$ – ng/L
Gases disueltos	O_2 , CO_2 , N_2	Variable
Materia orgánica disuelta	Compuestos orgánicos diversos	mg/L

Tabla 1.1 Clasificación general de materiales en el agua de mar

Nota. Adaptado de Libes (2009).

Dentro de los componentes disueltos, los iones mayoritarios constituyen más del 99 % de las sales presentes en el agua de mar y son los principales responsables de su salinidad. Entre estos se encuentran el cloruro (Cl^-), sodio (Na^+), sulfato (SO_4^{2-}), magnesio (Mg^{2+}), calcio (Ca^{2+}) y potasio (K^+). Una característica fundamental del agua de mar es que las proporciones relativas de estos iones permanecen notablemente constantes en el océano abierto, fenómeno conocido como el principio de proporciones constantes. Esta propiedad permite establecer una relación directa entre la concentración de un ion mayoritario y la salinidad total del sistema. (Libes, 2009)

Ion	Concentración aproximada (g/kg)	Porcentaje relativo (%)
Cl ⁻	~19.0	~55 %
Na ⁺	~10.5	~30 %
SO ₄ ²⁻	~2.7	~7 %
Mg ²⁺	~1.3	~4 %
Ca ²⁺	~0.4	~1 %
K ⁺	~0.4	~1 %

Tabla 1.2 Principales iones mayoritarios del agua de mar

Nota. Valores aproximados para salinidad 35. Adaptado de Libes (2009).

Entre los iones mayoritarios, el sodio representa aproximadamente el 30% de la masa total de las sales disueltas, siendo el segundo componente más abundante después del cloruro. Debido a la constancia relativa en la proporción de los iones mayoritarios, la concentración de sodio mantiene una relación directa con la salinidad total en sistemas marinos estándar. Esta característica resulta relevante en el presente trabajo, pues la detección espectroscópica del sodio mediante LIBS se emplea como indicador de variaciones en la salinidad del medio acuoso.

1.7.3 Agua de mar estándar

El agua de mar estándar es una solución de referencia cuya composición y salinidad han sido cuidadosamente determinadas y certificadas con el propósito de servir como material de calibración en estudios oceanográficos. Este tipo de solución permite asegurar

la trazabilidad y comparabilidad internacional de las mediciones de salinidad, especialmente aquellas basadas en conductividad eléctrica. La necesidad de contar con un patrón común surge debido a que pequeñas variaciones en la composición iónica o en las condiciones de la medición pueden introducir diferencias significativas en los valores reportados, por lo que el uso de un estándar garantiza coherencia entre distintos laboratorios e instrumentos. (Libes, 2009)

En ese sentido, el establecimiento de soluciones de agua de mar estándar está estrechamente ligado al desarrollo de la Escala Práctica de Salinidad (PSS-78), la cual define la salinidad a partir de mediciones de conductividad eléctrica bajo condiciones controladas de temperatura y presión. En este contexto las soluciones patrón permiten verificar y ajustar la respuesta de los instrumentos de medición garantizando que la conductividad registrada corresponda a valores consistentes de salinidad práctica. De esta manera, el uso de agua de mar estándar contribuye a mantener uniformidad en estudios oceanográficos, reduciendo discrepancias asociadas a variaciones instrumentales o metodológicas. (Libes, 2009)

En el desarrollo experimental de este trabajo no se empleó agua de mar estándar certificada, sino soluciones preparadas a partir de cloruro de sodio de alta pureza disuelto en agua tridestilada, con concentraciones controladas. Esta elección responde a que el sistema desarrollado no basa la determinación de salinidad en mediciones de conductividad eléctrica, sino en la detección directa del sodio mediante espectroscopía LIBS. Si bien las soluciones empleadas no reproducen la composición completa del agua de mar natural, permiten establecer un entorno experimental simplificado y reproducible, adecuado para evaluar la relación entre la intensidad espectral del sodio y la concentración de sal.

1.7.4 Métodos tradicionales de medición de salinidad

En la práctica oceanográfica moderna, la determinación de la salinidad se realiza principalmente a partir de mediciones de conductividad eléctrica, en combinación con registros de temperatura y presión. Este método se fundamenta en el hecho de que la conductividad del agua de mar depende directamente de la concentración total de iones disueltos, los cuales son responsables del transporte de carga eléctrica en la solución. Bajo este principio, la salinidad práctica se obtiene mediante relaciones empíricas estandarizadas, como las establecidas en la Escala Práctica de Salinidad, que permiten convertir valores de conductividad en salinidad. (Libes, 2009)

Así pues, la conductividad eléctrica del agua de mar no depende únicamente de la concentración iónica, sino también de la temperatura y la presión, ya que estas variaciones modifican la movilidad de los iones en solución. Un aumento de la temperatura incrementa la conductividad debido a la mayor energía cinética y movilidad iónica, mientras que cambios en la presión afectan la densidad del medio y, en consecuencia, las propiedades eléctricas del sistema. Por esta razón, los instrumentos oceanográficos incorporan sensores adicionales que permiten registrar temperatura y presión de manera simultánea, aplicando correcciones automáticas para obtener valores consistentes de salinidad práctica. (Libes, 2009)

Si bien la medición de salinidad mediante conductividad eléctrica constituye un método ampliamente aceptado y de uso en estudios oceanográficos, su determinación se basa en una propiedad indirecta del sistema, ya que no cuantifica de manera específica ninguno de los iones responsables de la salinidad, sino el efecto colectivo de todos ellos sobre la conductividad del medio. Asimismo, la necesidad de compensaciones por temperatura y presión implica el uso de instrumentación adicional y calibraciones periódicas para asegurar la exactitud de los resultados. Estas características han motivado el interés en explorar enfoques alternativos que permitan evaluar la salinidad a partir de

la detección directa de sus componentes iónicos bajo condiciones controladas. (Libes, 2009)

1.7.4.1 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una propiedad física que describe la capacidad de una solución para conducir corriente eléctrica mediante el desplazamiento de iones bajo acción de un campo eléctrico aplicado. En soluciones acuosas, el transporte de carga se produce a través del movimiento de especies iónicas disueltas, cuya movilidad depende de factores como su tamaño, carga eléctrica y la viscosidad del medio. De esta manera, la conductividad de una solución aumenta conforme se incrementa la concentración de iones presentes, lo que convierte a esta propiedad en un indicador de la cantidad de especímenes cargados en el sistema. (Libes, 2009)

En el caso del agua de mar la conductividad eléctrica está dominada por la presencia de iones mayoritarios, particularmente cloruro (Cl^-) y sodio (Na^+), que constituyen la mayor fracción de las sales disueltas. Debido a que la concentración relativa de estos iones permanece aproximadamente constante en el océano abierto, la conductividad del agua de mar presenta una relación directa con la salinidad total. Sin embargo, es importante destacar que la medición de conductividad no distingue entre especies iónicas individuales, sino que refleja el efecto en conjunto de todas ellas sobre el transporte de carga eléctrica en la solución. (Libes, 2009)

En la práctica, la conductividad del agua de mar se mide mediante celdas conductimétricas diseñadas para aplicar un campo eléctrico controlado y registrar la respuesta eléctrica del medio. Estos dispositivos permiten obtener valores de conductividad específica, los cuales son posteriormente corregidos por temperatura y presión y convertidos en salinidad práctica mediante relaciones empíricas estandarizadas. Para asegurar la precisión de las mediciones, los instrumentos requieren

calibraciones periódicas utilizando soluciones patrón, lo que garantiza la trazabilidad y comparabilidad de los resultados en diferentes estudios. (Libes, 2009)

1.7.4.2 Influencia de temperatura y presión

La temperatura ejerce una influencia significativa sobre la conductividad eléctrica del agua de mar debido a su efecto directo en la movilidad de los iones disueltos. Al incrementarse la temperatura, aumenta la energía cinética de las especies iónicas, lo que reduce la viscosidad del medio y facilita su desplazamiento bajo acción de un campo eléctrico. Como consecuencia, la conductividad eléctrica se incrementa, incluso cuando la concentración iónica permanece constante. Esta dependencia térmica implica que pequeñas variaciones de temperatura pueden producir cambios apreciables en los valores medidos de conductividad, haciendo necesario aplicar correcciones precisas para obtener estimaciones confiables de salinidad. (Libes, 2009)

Además de la temperatura, la presión también influye en la conductividad eléctrica del agua de mar, particularmente en ambientes oceánicos profundos donde las variaciones de presión son significativas. En ese sentido, el incremento de presión modifica ligeramente la densidad y la estructura del medio, lo que puede afectar la movilidad iónica y, en consecuencia, los valores de conductividad medidos. Aunque este efecto es menos pronunciado que el asociado a la temperatura, resulta relevante en mediciones realizadas a grandes profundidades, donde las correcciones por presión forman parte de los cálculos necesarios para determinar la salinidad práctica con precisión. (Libes, 2009)

Debido a la influencia combinada de la temperatura y la presión sobre la conductividad eléctrica, las mediciones precisas de salinidad requieren la incorporación de sensores adicionales que permitan registrar estas variables de manera simultánea. En instrumentación oceanográfica, estas se logran comúnmente mediante sistemas CTD(Conductivity–Temperature–Depth), los cuales integran mediciones de

conductividad, temperatura y presión para aplicar correcciones necesarias en tiempo real. Aunque este enfoque proporciona resultados confiables, implica una dependencia de múltiples parámetros físicos y de calibración periódicas, lo que resalta la complejidad inherente al método tradicional de determinación de salinidad. (Libes, 2009)

En consecuencia, aunque la medición de salinidad mediante conductividad eléctrica constituye el estándar internacional en estudios oceanográficos, su dependencia de múltiples variables físicas y de relaciones empíricas ha motivado la exploración de técnicas complementarias que permitan evaluar la salinidad a partir de la detección directa de sus componentes iónicos. En este contexto, resulta de interés analizar el potencial de métodos espectroscópicos que ofrezcan un enfoque alternativo basado en la identificación elemental.

1.8 Aplicación de la espectroscopía LIBS en la medición de salinidad

La determinación de la salinidad mediante conductividad eléctrica constituye el método estándar en estudios oceanográficos; sin embargo, este enfoque se basa en una medición indirecta del contenido total de iones disueltos. En contraste, la Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) permite la detección directa de elementos específicos a partir de sus líneas características de emisión atómica.

Esta diferencia conceptual abre la posibilidad de evaluar salinidad desde una perspectiva elemental, particularmente a través del análisis del sodio como uno de los iones mayoritarios del agua de mar. En esta sección se analiza el fundamento espectroscópico que permita relacionar la intensidad de emisión del sodio con su concentración en solución, así como las diferencias metodológicas entre el enfoque espectroscópico y el método conductímetro tradicional.

1.8.1 Fundamento espectroscópico para la determinación de sodio

La Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) permite la identificación de elementos químicos mediante el análisis de las líneas características de emisión atómica generadas tras la formación de un plasma sobre la muestra. Cuando el pulso láser interactúa con el medio, se produce la ablación del material y luego la excitación y la ionización de sus componentes, al enfriarse el plasma los átomos y los iones emiten radiación en longitudes de ondas específicas que actúan como huellas digitales o firmas (Cremers & Radziemski, 2006; Noll, 2012). En el caso del sodio, uno de los iones mayoritarios del agua de mar, se observa un doblete intenso alrededor de 588.99 y 589.59 nm, correspondiente a transiciones electrónicas características ampliamente documentadas en bases de datos espectroscópicas, como las del NIST. (Kramida & Ralchenko, 2016)

En condiciones experimentales controladas, la intensidad de una línea de emisión en LIBS se relaciona con la concentración del elemento presente en la muestra. Logrando un plasma homogéneo y condiciones controladas, la intensidad de una transición atómica depende del número de especies excitadas, el cual a su vez está vinculado con la abundancia del elemento en el medio analizado (Cremers & Radziemski, 2006; Noll, 2012). En soluciones acuosas que contienen sodio, un incremento en la concentración de este ion produce un aumento en la intensidad de las líneas características alrededor de 589 nm, lo que permite establecer curvas de calibración o aplicar enfoques de análisis cuantitativo. Estudios previos, han demostrado que la técnica LIBS se puede emplear para identificar variaciones en la salinidad del agua de mar mediante el análisis de las líneas de sodio, calcio y magnesio, confirmando la viabilidad del enfoque elemental para este propósito. (Tawfik & Mohamed, 2007)

Diversos estudios han explorado la aplicación de LIBS en medios acuosos con el propósito de evaluar la salinidad mediante el análisis de elementos mayoritarios presentes en el agua de mar. En particular Tawfik y Mohamed (2007) demostraron la

viabilidad de emplear LIBS para identificar variaciones en la salinidad a partir de las intensidades de líneas de sodio, calcio y magnesio, utilizando un láser Nd:YAG operando a 1064 nm y analizando el plasma generado sobre la superficie del agua. En dicho estudio, se observó que las características espectrales del plasma, incluyendo parámetros como la temperatura electrónica y la densidad electrónica, presentaban variaciones asociadas a los cambios en la concentración salina, evidenciando la sensibilidad de la técnica frente a modificaciones en la composición iónica del medio.

Si bien en trabajos previos han demostrado la viabilidad de utilizar LIBS para identificar variaciones en la salinidad del agua de mar, el presente trabajo adopta un enfoque simplificado y orientado a la aplicación práctica, centrado específicamente en la detección del sodio como indicador representativo de la salinidad.

A diferencia de estudios enfocados en el análisis detallado de parámetros del plasma, en este trabajo se prioriza la relación directa entre la intensidad de emisión del sodio y su concentración en solución bajo condiciones controladas. Este planteamiento permite evaluar la factibilidad de utilizar LIBS como herramienta para el monitoreo de salinidad sin depender de mediciones basadas en conductividad eléctrica, manteniendo un diseño experimental reproducible y adaptable a sistemas de registro continuo.

Entre las diferentes transiciones electrónicas del sodio reportadas en bases de datos espectroscópicas como la del NIST, el doblete ubicado en aproximadamente 588.99 nm y 589.59 nm fue seleccionado como referencia para el desarrollo de la presente investigación. Esta elección se debe a que dichas líneas presentan una intensidad elevada y una clara definición espectral en la región visible, lo que facilita su detección con sistemas ópticos convencionales y favorece una adecuada relación señal-ruido. Además, al tratarse de transiciones ampliamente documentadas y utilizadas en estudios espectroscópicos, su identificación resulta confiable y reproducible. Por estas razones, el análisis experimental se centró en el monitoreo de este doblete como indicador representativo de la concentración de sodio en solución. (Kramida & Ralchenko, 2016)

1.8.2 Comparación entre medición indirecta y determinación elemental directa

La medición tradicional de salinidad basada en conductividad eléctrica se fundamenta en la evaluación del efecto del conjunto de los iones disueltos sobre la capacidad del medio para transportar corriente eléctrica. En este enfoque, la salinidad no se determina a partir de la cuantificación específica de un ion en particular, sino a través de una relación empírica que vincula la conductividad total con la concentración global de sales disueltas.

Por otro lado, la espectroscopia LIBS permite la identificación y análisis de elementos individuales mediante sus líneas características de emisión, lo que posibilita una determinación elemental directa. Donde esta perspectiva, mientras la conductividad constituye una medición indirecta del contenido salino, LIBS ofrece la posibilidad de evaluar la presencia de un ión mayoritario, en el caso del presente trabajo se usará el sodio, de manera específica.

Desde el punto de vista de control, la medición por conductividad requiere un análisis y registro simultáneo de variables como temperatura y presión, debido a la influencia directa que éstas ejercen sobre la movilidad iónica y, por consecuencia, sobre los valores obtenidos. Por esta razón, los sistemas tradicionales incorporan sensores adicionales y algoritmos de compensación que permiten corregir dichas variaciones para obtener una estimación confiable de la salinidad.

En el caso de LIBS, si bien la señal espectral también depende de parámetros experimentales, como la energía del pulso láser o la configuración óptica, el análisis se centra en la detección de líneas específicas asociadas a un elemento determinado. Esto implica que las variables críticas de cada método son diferentes: mientras la conductividad depende de propiedades eléctricas globales del medio, LIBS se fundamenta en la emisión elemental característica.

Desde una perspectiva de implementación, ambos enfoques presentan requerimientos instrumentales diferentes. Los sistemas basados en conductividad eléctrica suelen integrarse en plataformas CTD que combinan sensores de conductividad, temperatura y presión, lo que implica calibraciones periódicas y una dependencia directa de múltiples variables físicas para obtener valores consistentes de salinidad. Por su parte, LIBS requiere una fuente láser pulsada, un sistema óptico y un detector espectral, pero permite acceder directamente a la información elemental contenida en la muestra. En aplicaciones donde se busca el monitoreo continuo o la evaluación de la composición salina, la posibilidad de analizar un ion en específico mediante su emisión característica, representa un enfoque alternativo que no depende del principio de conductividad tradicional, sino de la identificación óptica directa del elemento estudiado.

En el contexto del presente trabajo, se propone la exploración de la espectroscopía LIBS como una alternativa basada en la determinación elemental directa del sodio para la evaluación de la salinidad de manera continua. El objetivo no es sustituir los métodos basados en conductividad eléctrica tradicionales, sino analizar la viabilidad de un enfoque complementario que permita estimar variaciones en la concentración salina mediante medición espectroscópica de un ión mayoritario de forma continua.

Este planteamiento resulta particularmente relevante en aplicaciones donde se busca un sistema adaptable a configuraciones experimentales específicas, con un gran potencial para mediciones repetitivas y de registro continuo. Es bajo esta perspectiva que, el diseño e implementación del arreglo experimental descrito en el siguiente capítulo se orienta a evaluar la estabilidad, reproducibilidad y sensibilidad del análisis continuo del sodio mediante LIBS como indicador de salinidad en el agua de mar.

Capítulo 2. INSTRUMENTACIÓN Y ARREGLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los equipos, instrumentos y el arreglo experimental empleados para la medición de espectros de emisión inducidos por láser. Se detallan las características principales del láser pulsado, el espectrómetro, los elementos ópticos y el sistema de cómputo utilizados, así como el software empleado para el control del experimento y el procesamiento de los datos.

Asimismo, se presentan los sistemas auxiliares diseñados e implementados específicamente para este trabajo, tales como el sistema de protección contra salpicaduras y el sistema de circulación de agua, los cuales contribuyeron a mejorar la estabilidad del plasma y la calidad de las mediciones. Finalmente, se describe el arreglo experimental completo, con el propósito de proporcionar una descripción clara y reproducible del sistema de medición desarrollado.

2.1 Láser pulsado

El láser constituye el componente central del sistema experimental empleado en la técnica LIBS, ya que es el responsable de suministrar la energía necesaria para inducir la formación del plasma en la muestra. En esta técnica, el uso de un láser pulsado resulta fundamental, debido a que permite concentrar energía en intervalos de tiempo cortos,

favoreciendo la ablación y la ionización de sus componentes. La correcta selección y operación del láser influyen directamente en la calidad del plasma generado y, como consecuencia, en la calidad de la señal obtenida.

De manera general, un láser funciona mediante la amplificación de luz en un medio activo, produciendo una radiación altamente direccional. En el régimen pulsado, esta radiación se emite en intervalos de tiempo muy cortos, lo que permite concentrar energía en cada pulso. Esta característica resulta adecuada para aplicaciones como LIBS, donde se requiere alcanzar densidades altas de potencia sobre la muestra para inducir procesos de ablación y formación de plasma. El uso de láseres pulsados permite un control preciso de energía depositada en el material, aspecto fundamental para la estabilidad y reproducibilidad de las mediciones espectroscópicas. (Silfvast, 2004; Hahn & Omenetto, 2010)

En el presente trabajo se utilizó un láser de neodimio:itrio-aluminio-granate (Nd:YAG) modelo NL300 de la marca *EKSPLA*, el cual opera en su longitud de onda fundamental de 1064 nm, ampliamente empleada en aplicaciones de espectroscopía LIBS debido a su adecuada interacción con distintos materiales y su capacidad para generar plasmas estables. Este tipo de láseres es comúnmente utilizado en estudios experimentales LIBS y ha demostrado ser apropiado para el análisis elemental en diferentes tipos de muestras, incluyendo medios acuosos. (Silfvast, 2004; Cremers & Radziemski, 2006)

El láser fue operado con una energía de pulso comprendida entre 53.5 mJ y 53.84 mJ, así como una frecuencia de repetición de 5 Hz. Estos parámetros permitieron generar pulsos de energía suficientes para inducir la formación de un plasma estable en el chorro de agua sin comprometer la integridad de los componentes ópticos del sistema. Con el fin de mejorar la reproducibilidad de las mediciones y la relación de la señal con el ruido, se realizó una acumulación de 10 disparos por muestra, estrategia comúnmente empleada para experimentos LIBS para reducir la variabilidad asociada a disparos individuales.

El pulso láser fue acoplado al sistema experimental mediante un conjunto de elementos ópticos, que incluyó lentes de enfoque y una fibra óptica, con el objetivo de concentrar la energía del pulso en una región reducida del chorro de agua. Este arreglo permitió definir de manera controlada la zona de interacción entre el láser y la muestra y favorecer un plasma más estable, condición esencial para obtener espectros reproducibles.

La selección de los parámetros de operación del láser se realizó considerando un equilibrio entre la eficiencia en la generación del plasma, la estabilidad del sistema y la seguridad de los componentes ópticos. La frecuencia de 5 HZ resultó ser adecuada para experimentos con mediciones repetibles y con potencial operación continua, como lo es el monitoreo de la salinidad en el agua de mar. De esta forma, el láser empleado permitió obtener una señal espectral adecuada para el análisis del sodio presente en la solución estudiada, manteniendo condiciones estables y controladas.

2.2 Monocromador y cámara ICCD

El sistema de detección espectral empleado para este trabajo estuvo basado en un monocromador SprecraPro2500 de Princeton Instruments, el cuál cuenta con múltiples rejillas de difracción intercambiables. Para el desarrollo de este trabajo se utilizó una rejilla de 1200 líneas por milímetro, seleccionada para proporcionar una resolución e intensidad adecuados. Esta configuración permitió alcanzar una resolución espectral aproximada de 0.1 nm, suficiente para la identificación precisa de las líneas de emisión características en experimentos LIBS, particularmente las líneas del sodio (Na), elemento directamente relacionado con la salinidad del agua de mar.

Durante las mediciones, el espectro fue centrado en una longitud de onda de 590 nm, lo que permitió capturar de manera eficiente el doblete de emisión del sodio ubicado

alrededor de 589 nm. Estas líneas espectrales son ampliamente utilizadas como indicadores de la presencia y concentración de sodio debido a su alta intensidad y buena reproducibilidad, lo que las convierte en una referencia confiable para el análisis espectroscópico en medios acuosos como lo vimos en capítulos pasados. (Cremers & Radziemski, 2006; NIST ASD)

El monocromador se acopló al arreglo experimental mediante una fibra óptica, encargada de recolectar y conducir la radiación emitida por el plasma generado hacia el sistema de detección. La señal óptica adquirida fue posteriormente procesada mediante el software correspondiente, lo que permitió la visualización y análisis de los datos espectrales en tiempo real, facilitando la realización de las mediciones continuas de salinidad en agua de mar.

La detección de la señal espectral se realizó utilizando una cámara ICCD PI-MAX de la marca Acton Research, con una resolución de 1024 x 1024 píxeles, seleccionada por su alta sensibilidad en condiciones de baja intensidad luminosa, como las presentes en experimentos LIBS. La cámara fue operada en modo temporizado, sincronizada con el pulso láser mediante un generador de retrasos, lo que permitió seleccionar ventanas de tiempo de adquisición adecuadas para la adquisición de las líneas espectrales del sodio. El uso de esta cámara permite obtener espectros con una mejor relación entre la señal espectral y el ruido y una adquisición más confiable y precisa durante las mediciones experimentales.

2.3 Generador de retrasos

Con el propósito de lograr una sincronización precisa entre el plasma generado por el pulso láser y el sistema de detección, se integró al arreglo experimental un generador de retrasos digital de la misma marca Princeton Instruments. Este dispositivo permitió controlar de manera exacta el tiempo de disparo de la cámara ICCD con respecto al pulso

láser, asegurando que la adquisición de la señal espectral se realizará dentro del intervalo temporal más adecuado durante las mediciones experimentales.

Mediante el uso del generador de retrasos se realizó un barrido del tiempo de retardo *gate delay*, con el objetivo de identificar la región temporal del plasma que proporciona la mejor relación entre la señal y el ruido para una mejor detección del sodio. Este procedimiento permitió evaluar la influencia del tiempo de adquisición sobre la intensidad de las líneas espectrales y la contribución de la emisión continua, seleccionando finalmente un *gate delay* programado de 290 ns como valor óptimo para las mediciones.

Es importante señalar que el tiempo de retardo programado en el sistema corresponde a un valor teórico, el cual debe corregirse considerando el retraso electro y óptico interno (EO delay) propio de la cámara ICCD. En el sistema empleado, este retraso interno fue de 192 ns, por lo que el inicio efectivo de la adquisición espectral ocurrió aproximadamente 482 ns después del disparo del láser. Esta consideración permitió una determinación más precisa del intervalo real de medición del plasma.

La señal espectral fue adquirida utilizando una ventana temporal *gate width* de 500 ns, definida como el intervalo durante el cual la cámara ICCD permanece activa recolectando la radiación emitida por el plasma. Esta configuración de la cámara ICCD permitió integrar la señal correspondiente a las líneas de emisión atómicas del sodio, evitando los primeros instantes de vida del plasma dominados por una intensa emisión molecular y favoreciendo la emisión atómica.

La integración del generador de retrasos resultó esencial para el control temporal del sistema LIBS, ya que permitió una sincronización precisa entre la generación del plasma y la detección espectral. El ajuste adecuado del tiempo de retardo, así como de la ventana de adquisición, contribuyó de manera significativa a la obtención de señales más estables y confiables, fortaleciendo la repetibilidad de los resultados experimentales y la calidad de los datos obtenidos.

Los tiempos de retardo empleados en este trabajo se encuentran en concordancia con los valores comúnmente reportados en la literatura para experimentos LIBS con detección ICCD, donde se utilizan retardos del orden de cientos de nanosegundos para minimizar la emisión continua inicial del plasma y favorecer la detección de líneas atómicas. (Cremers & Radziemski, 2006; Hahn & Omenetto, 2010; Keerthi et al., 2022)

2.4 Lentes

Para el enfoque del pulso láser sobre el chorro de agua se utilizó una lente plano-convexa con una distancia focal de 13 cm, seleccionada para concentrar la energía del láser en una región reducida y favorecer la generación de un plasma en la zona de interacción. Por otra parte, la radiación emitida por el plasma fue recolectada mediante una lente biconvexa (convexo-convexo) con una distancia focal de 10 cm, cuya función fue enfocar la señal óptica hacia la fibra óptica conectada al espectrómetro.

La selección de ambas lentes se realizó mediante un proceso de experimentación, con el objetivo de optimizar el enfoque del láser y maximizar la captación de la radiación emitida. Un enfoque adecuado del pulso láser resulta fundamental para garantizar la formación eficiente del plasma, mientras que una correcta focalización de la señal hacia la fibra óptica influye directamente en la intensidad y calidad del espectro obtenido.

Se prestó especial atención a la alineación y estabilidad de las ópticas, empleando soportes ajustables que permitieron posicionar las lentes con precisión respecto al eje óptico del sistema. Asimismo, se realizaron ajustes mecánicos para minimizar vibraciones o desplazamientos una vez alcanzada la alineación óptima.

Adicionalmente, se implementaron medidas para proteger las lentes frente a posibles contaminaciones ocasionadas por salpicaduras de agua durante la formación del plasma. La presencia de microgotas sobre las superficies ópticas podría alterar la

trayectoria del haz láser o atenuar la señal recolectada, afectando la precisión y reproducibilidad de las mediciones.

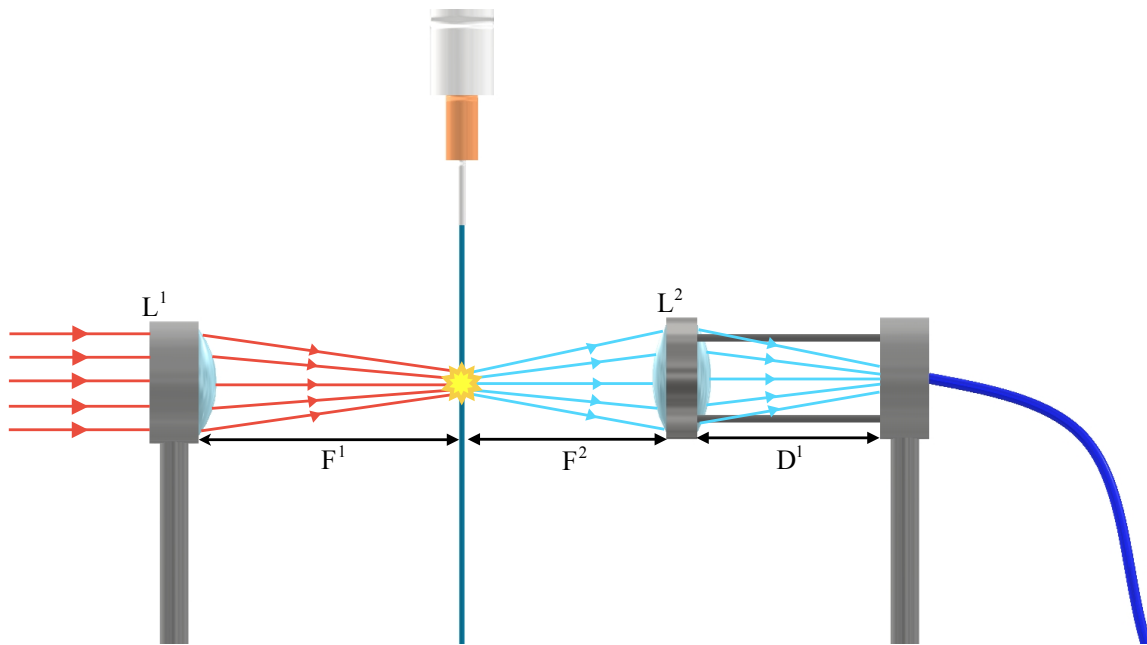


Figura 2.1 Sistema óptico para enfoque láser y captura espectral

Nota. En la configuración original, los lentes están dispuestos a 90° entre sí; sin embargo, para facilitar la comprensión, en este esquema se representaron a 180° , tomando como referencia el chorro de agua. Elaboración propia.

- L1. Lente de enfoque del pulso láser.
- L2. Lente de captación.
- F1. Distancia focal de la lente de enfoque (13 cm).
- F2. Distancia focal de la lente de captación (10 cm).
- D1. Distancia entre la lente de captación y la fibra óptica (10 cm).

En la Figura 2.1 se muestra el arreglo óptico empleado para el enfoque del pulso láser sobre la muestra y la recolección de la emisión espectral generada por el plasma. El pulso láser es focalizado mediante la lente L1, cuya distancia focal es $F1 = 13$ cm,

concentrando la energía del haz en la región de interacción con el chorro de agua para inducir la formación del plasma. La radiación emitida por el plasma es posteriormente recolectada por la lente L2, con una distancia focal $F2 = 10$ cm, la cual dirige la señal luminosa hacia la fibra óptica encargada de transportar la emisión al sistema espectrométrico. La distancia $D1 = 10$ cm entre la lente de captación y la fibra óptica fue seleccionada para optimizar el acoplamiento de la señal y mejorar la eficiencia de recolección del espectro emitido por el plasma.

2.5 Sistema Integrado de Recirculación de Agua y Protección Óptica (SIRAPO)

El Sistema Integrado de Recirculación de Agua y Protección Óptica (SIRAPO) fue diseñado y desarrollado específicamente para este trabajo, en respuesta a las necesidades experimentales asociadas a la técnica water jet y a la operación continua del sistema LIBS. Su diseño permite optimizar el espacio de trabajo y mejorar la estabilidad del flujo de agua en la región de medición.

Una de las funciones principales del sistema fue garantizar el movimiento constante del agua, lo que favoreció la homogeneización de las soluciones y contribuyó a mantener condiciones experimentales controladas. Para facilitar la manipulación del sistema sin afectar la alineación óptica, se incorporaron guías y un adaptador para la jeringa, lo que permitió ajustar su posición sin necesidad de mover las lentes. Asimismo, se integró una pared trasera de protección para evitar desajustes mecánicos durante el impacto del láser sobre el chorro de agua.

El tanque fue diseñado con muescas para la colocación de una tapa superior, lo que permitió reducir significativamente las salpicaduras generadas durante la medición. Debido a limitaciones en la altura de manufactura, se reforzaron las uniones estructurales del sistema con el fin de minimizar vibraciones y asegurar un flujo de agua estable.

Adicionalmente, se incorporó un anillo con ventiladores tipo *blower* para reducir aún más la dispersión de gotas en la zona de medición.

La base del sistema fue diseñada con una ligera inclinación que facilitó el drenaje y la recolección del agua hacia un orificio lateral conectado a la manguera de recirculación de la bomba. Para la fabricación del sistema se utilizó PETG, seleccionado por su resistencia mecánica y durabilidad en ambientes húmedos. El sistema fue manufacturado mediante impresión 3D, utilizando cuatro capas de pared y un 15 % de relleno, lo que proporcionó una estructura robusta y funcional.

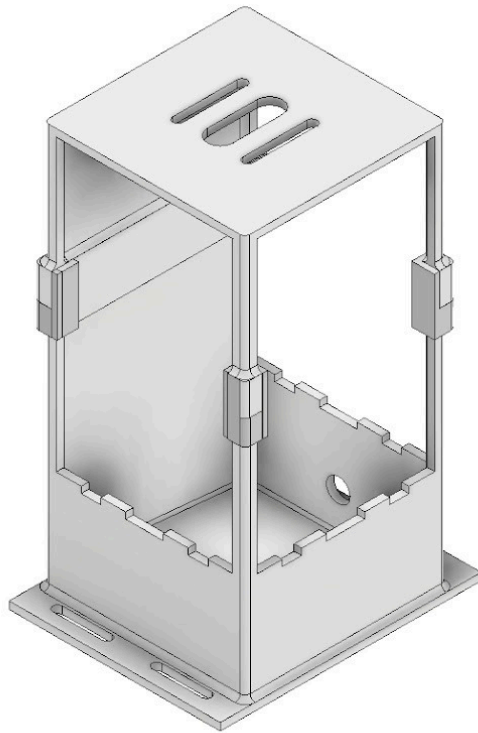


Figura 2.2 Sistema Integrado de Recirculación de Agua y Protección Óptica
Nota. Elaboración propia.

2.6 Sistema de ventilación y monitoreo de temperatura

Con el propósito de monitorear las variaciones de temperatura durante las mediciones experimentales y controlar el funcionamiento de los ventiladores utilizados en el sistema antisalpicaduras, se diseñó e implementó un sistema de ventilación y monitoreo de temperatura integrado al arreglo experimental. Este sistema se basó en el uso de un microcontrolador Arduino Uno y en un programa creado en su entorno de desarrollo correspondiente. El programa permitió la lectura periódica de los sensores de temperatura, así como el control de los ventiladores durante la adquisición de los datos.

El sistema de control fue implementado sobre un microcontrolador Arduino Uno, el cual ejecutó un programa desarrollado en lenguaje C durante el funcionamiento del arreglo experimental. Esto permitió la lectura de las señales provenientes de los sensores y el control de los ventiladores, manteniendo una operación continua y confiable del sistema durante la sección de medición. La integración del hardware y el software facilitó la supervisión del comportamiento del sistema y su correcta operación en conjunto con el resto del arreglo experimental.

Para la medición de la temperatura se emplearon sensores digitales DS18B20, seleccionados debido a su resistencia al agua, facilidad de implementación y confiabilidad en aplicaciones experimentales. Estos sensores permiten la adquisición de la temperatura de forma digital, lo que reduce la susceptibilidad al ruido y simplifica su integración con el microcontrolador. Su diseño encapsulado facilitó su incorporación al arreglo experimental, permitiendo el monitoreo continuo de la temperatura durante las mediciones sin interferir con el funcionamiento del sistema.

Para la generación del flujo de aire se utilizaron ventiladores de 5V y 9V de corriente directa. Estos ventiladores fueron seleccionados debido a que proporcionan una corriente de aire uniforme, capaz de formar una cortina de aire que dificulta el paso de microgotas de agua hacia los elementos ópticos del sistema. Además, su implementación

resultó sencilla, lo que facilitó su integración al arreglo experimental sin introducir modificaciones complejas ni afectar las mediciones.

2.7 Sistema de circulación de agua

Con el fin de mantener condiciones controladas del medio acuoso durante la realización de las mediciones, se diseñó e implementó un sistema de circulación de agua integrado al arreglo experimental. Este sistema permitió la renovación continua del fluido en la región de medición, así como la generación de un flujo estable, reduciendo la acumulación de burbujas que podrían afectar la calidad de la señal obtenida.

El sistema estuvo compuesto por un tanque de agua con una capacidad de 1 L, tubería de PVC, una bomba para agua salada y una jeringa, integrados de manera que permitieran la recirculación continua del fluido en la región de interacción. El funcionamiento del sistema se basó en los principios del chorro de agua (*water jet*), mediante los cuales se generó un flujo dirigido y constante hacia la zona de medición, favoreciendo la renovación continua del agua y reduciendo la acumulación de burbujas y residuos de sodio que podrían afectar la estabilidad de la señal registrada. Cabe mencionar que la capacidad total del tanque de agua junto con el volumen de las tuberías y la bomba de agua salada fue de 1.2 L

La selección de la jeringa como elemento de salida del fluido respondió a un proceso de evaluación experimental de distintas configuraciones. Tras probar diferentes tipos de agujas, se observó que el uso de una aguja de plástico permitió generar un chorro más laminar y estable. Esta condición redujo el área de impacto del láser sobre el flujo de agua y disminuyó la generación de salpicaduras en la zona de medición, contribuyendo a una mayor estabilidad de la señal y a una mejora en la calidad de los resultados obtenidos.

El sistema operó como un circuito prácticamente cerrado, en el cual las pérdidas de agua se debieron únicamente a salpicaduras durante el proceso de medición. Dichas pérdidas fueron mínimas y no comprometieron la operación ni la estabilidad del sistema a lo largo de las mediciones. La implementación de este sistema de circulación en el arreglo experimental permitió mantener condiciones reproducibles del medio acuoso, contribuyendo a la claridad y consistencia de los resultados obtenidos.

Finalmente, la decisión de emplear un sistema de circulación de agua, en lugar de un sistema estático, respondió además a la posible implementación del arreglo experimental como parte de una herramienta de registro continuo en embarcaciones o buques de investigación. En este contexto, el sistema permitiría la toma de muestras de agua desde la proa de la embarcación, su análisis mediante espectroscopía LIBS y la posterior devolución del agua al mar por la popa, manteniendo condiciones de flujo dinámicas durante el proceso de medición.

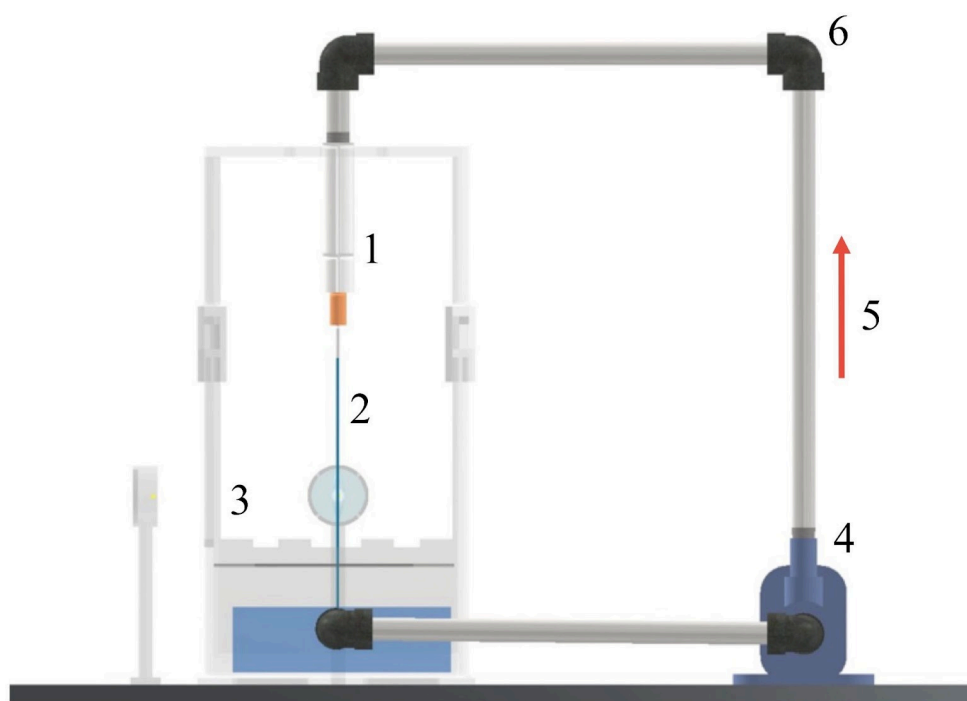


Figura 2.3 *Diagrama visual del sistema de circulación de agua.*
Nota. Elaboración propia.

1. Jeringa con aguja de plástico.
2. Chorro continuo de agua.
3. Tanque de almacenamiento de agua.
4. Bomba de recirculación de agua salada.
5. Sentido del flujo de agua.
6. Tubería de PVC.

En la Figura 2.3 se presenta un diagrama visual del sistema de circulación de agua empleado en el arreglo experimental. En dicho esquema se muestra de manera general el recorrido del flujo, desde el tanque de almacenamiento hasta la formación del chorro de agua, así como los principales elementos que conforman el sistema. Esta representación facilita la comprensión del funcionamiento del sistema y su integración dentro del montaje experimental.

2.8 Sistema antisalpicaduras para la protección de elementos ópticos

Durante la interacción del láser con el medio acuoso se generan salpicaduras que pueden depositarse sobre los elementos ópticos del sistema, provocando contaminación superficial y alteraciones en la señal registrada. Con el objetivo de mitigar este efecto, se diseñó e implementó un sistema antisalpicaduras destinado a la protección de las lentes y demás componentes ópticos del arreglo experimental.

Como principal componente del sistema antisalpicaduras, se incorporaron dos ventiladores orientados verticalmente para generar un flujo de aire descendente sobre la zona de interacción. Este flujo, en combinación con la gravedad, favoreció la desviación de microgotas de agua y evitó su acumulación sobre los elementos ópticos. La implementación conjunta de estas medidas permitió mantener condiciones óptimas estables durante las mediciones y mejoró la confiabilidad y repetibilidad del sistema experimental.

Adicionalmente, se integró una lámina protectora fabricada mediante impresión 3D, colocada de forma que cubriera el tanque de agua y permitiera únicamente el paso del chorro hacia la región de medición. Esta lámina actuó como una barrera física que limitó la propagación directa de las salpicaduras sin interferir con la trayectoria del haz láser ni con la recolección de la señal óptica.

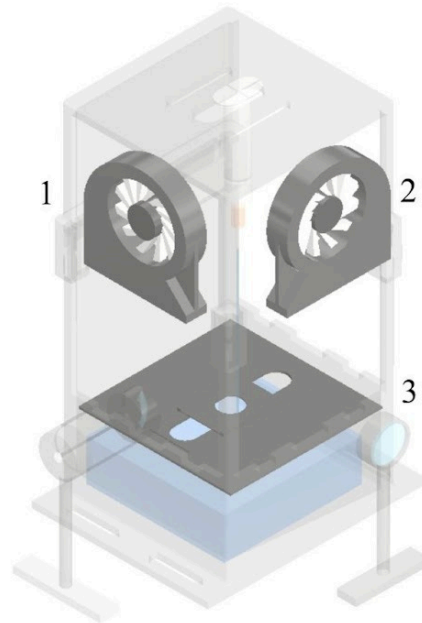


Figura 2.4 Diagrama del sistema antisalpicaduras
Nota. Elaboración propia.

1. Ventilador para la protección del lente de captación.
2. Ventilador para la protección del lente de enfoque.
3. Lámina protectora contra salpicaduras.

2.9 Computadora y software

La computadora y el software asociado constituyeron elementos fundamentales del sistema experimental, ya que permitieron el control de los dispositivos involucrados, la

adquisición de datos y el procesamiento de la información espectral obtenida a partir de las mediciones. En esta sección se describen las características generales del equipo, así como del software utilizado para la operación, control y análisis del sistema LIBS.

Para la adquisición de datos se utilizó el software WinSpec/32, el cual permitió la comunicación y el control del sistema de detección, así como la configuración de los parámetros necesarios para la captura de los espectros durante las mediciones experimentales. Mediante este software fue posible ajustar de manera precisa variables como la ganancia de la cámara, el tiempo de adquisición *Gante width* y el tiempo de retardo, además de visualizar en tiempo real los espectros obtenidos, asegurando condiciones de medición constantes, confiables y reproducibles a lo largo de los experimentos.

El control del sistema de ventilación forzada y el monitoreo de la temperatura se realizó utilizando el entorno de desarrollo de Arduino, en el cual se implementó un programa en lenguaje C. Este programa permitió el control de los ventiladores y la adquisición de los datos de temperatura mediante sensores, los cuales fueron registrados y visualizados en intervalos definidos. La integración de este sistema de control contribuyó a mantener condiciones ambientales estables durante las mediciones y facilitó el seguimiento en tiempo real de las variables térmicas del arreglo experimental.

Con el propósito de agilizar la interpretación de los resultados, el procesamiento de los datos experimentales y la generación de las gráficas correspondientes se realizaron mediante el software Origin 2018. Como parte del tratamiento de los datos, se implementó la sustracción de un espectro de referencia, correspondiente al agua sin adición de sal, el cual se adquirió previamente bajo las mismas condiciones experimentales que las muestras de salinidad. Este procedimiento permitió eliminar contribuciones de fondo, ruido instrumental y señales no asociadas al sodio, sin modificar la intensidad relativa de las líneas espectrales. De esta manera, fue posible analizar de forma directa la variación de la intensidad de las líneas de emisión de sodio en función

de la salinidad, preservando la información necesaria para el análisis cuantitativo del sistema estudiado.

2.10 Arreglo experimental

El arreglo experimental final integró el láser pulsado, los elementos ópticos, el sistema de circulación de agua, el sistema antisalpicaduras, el espectrómetro y el sistema de cómputo en una sola plataforma de medición. La disposición de estos componentes permitió realizar mediciones de manera continua, reproducible y con mínima interferencia externa, cumpliendo con los objetivos planteados para el desarrollo del sistema LIBS propuesto.

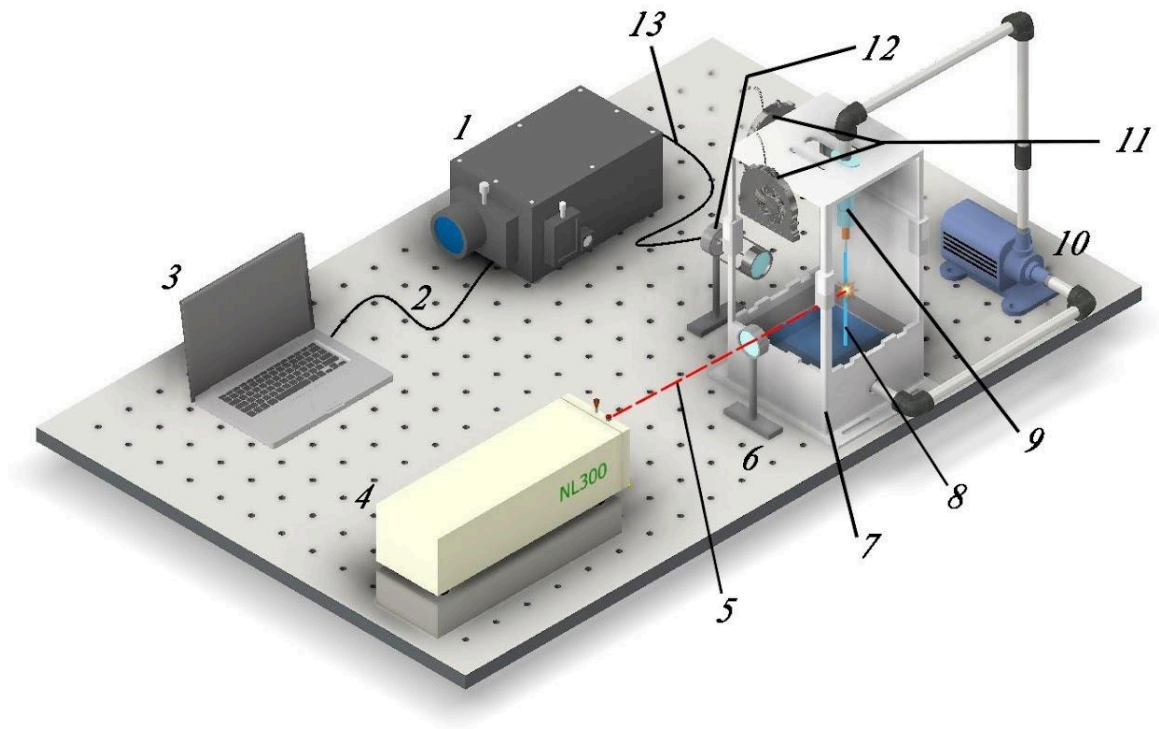


Figura 2.5 Modelo tridimensional del arreglo experimental
Nota. Elaboración propia.

1. Espectrómetro.
2. Interfaz de comunicación de datos.
3. Computadora.
4. Láser pulsado Nd:YAG (modelo NL300).
5. Pulso de radiación láser.
6. Lente de enfoque del láser para la generación de plasma.
7. Sistema Integrado de Recirculación de Agua y Protección Óptica (SIRAPO).
8. Chorro de agua.
9. Jeringa.
10. Bomba para agua salada.
11. Sistema de ventilación forzada.
12. Lente de captación del espectrómetro.
13. Fibra óptica (Ocean Optics).

En la Figura 2.5 se muestra el modelo tridimensional del arreglo experimental utilizado en este trabajo. En él se observa el recorrido del pulso láser, el cual se enfocó hacia el chorro de agua mediante el sistema óptico para la generación del plasma. La radiación emitida por el plasma es captada por el sistema de recolección y conducida al espectrómetro a través de una fibra óptica, desde donde los datos obtenidos son transferidos a la computadora para su visualización y procesamiento. Asimismo, se aprecia la integración del sistema de circulación de agua y del sistema antisalpicaduras, los cuales conforman el Sistema Integrado de Recirculación de Agua y Protección Óptica, diseñado para asegurar condiciones de medición estables durante la adquisición de los datos.

2.11 Muestras y preparación de soluciones

En esta sección se describen las muestras empleadas en el desarrollo de la presente investigación, así como el procedimiento que se realizó para la preparación de las soluciones utilizadas en los distintos experimentos. La correcta preparación de estas muestras es fundamental para garantizar reproducibilidad, confiabilidad y poder comparar las mediciones que se obtuvieron mediante la técnica LIBS con nuestro arreglo.

Se detalla el tipo de agua utilizada como medio base, el compuesto utilizado como fuente de sodio, y las condiciones bajo las cuales se prepararon las soluciones analizadas. Además, se describen los procedimientos específicos seguidos para la preparación de las muestras correspondientes a los tres experimentos realizados: el estudio de la variación de la señal espectral del sodio en función del incremento porcentual de salinidad, el análisis con incrementos gramo a gramo, y la evaluación del efecto de la variación de la temperatura sobre la señal espectral.

La descripción de estos procedimientos permite establecer de manera clara las condiciones iniciales de cada experimento y facilita la reproducibilidad del estudio, así como la adecuada interpretación de los datos obtenidos en los capítulos posteriores del presente trabajo.

2.11.1 Agua utilizada

Para la preparación de las soluciones analizadas en esta investigación se utilizó agua tridestilada, empleada como medio base en todos los experimentos efectuados. El uso de este tipo de agua permitió minimizar la presencia de iones, sales disueltas y contaminantes, los cuales podrían interferir con la generación de plasma o con la detección de las líneas de emisión espectral del sodio, específicamente el doblete del sodio en el que basamos nuestro análisis.

El agua tridestilada fue empleada tanto para la preparación de las soluciones con diferentes porcentajes de salinidad como también para la obtención del espectro de referencia, correspondiente a la muestra sin adición de sal. Este espectro de referencia fue posteriormente empleado para la sustracción de fondo durante el procesamiento de los datos, con el fin de eliminar espectros no asociados al sodio, ruido e interferencias.

La elección de agua tridestilada garantizó condiciones iniciales controladas y reproducibles en todas las mediciones, permitiendo que las variaciones observadas en los espectros de emisión estuvieran asociadas principalmente a cambios en la concentración del sodio y a las condiciones que fueron evaluadas en cada uno de los estudios realizados en este trabajo.

2.11.2 Sal utilizada

Como fuente de sodio para la preparación de las soluciones analizadas se empleó cloruro de sodio (NaCl) de la marca Sigma-Aldrich, grado ACS reagent, con una pureza significativa del $\geq 99.0\%$.

El uso de un reactivo de grado ACS garantiza una alta pureza del compuesto, minimizando la presencia de impurezas que pudieran introducir señales espectrales adicionales o interferencias durante las mediciones realizadas mediante la técnica de LIBS, esto permitió asegurar que las variaciones observadas en los espectros de emisión estuvieran asociados principalmente a la contribución del sodio presente en la solución.

El sodio fue aplicado de manera consistente en todos los experimentos realizados, manteniendo condiciones controladas y reproducibles en la preparación de las distintas muestras analizadas en el presente trabajo.

2.11.3 Preparación general de soluciones

La preparación de las soluciones empleadas para los experimentos se realizó siguiendo un procedimiento uniforme con el fin de garantizar condiciones consistentes y

reproducibles en todas las mediciones. En primer lugar, la cantidad de sal requerida para cada experimento se pesó minuciosamente utilizando una báscula de alta precisión, garantizando un control adecuado sobre la masa de soluto adicionada en cada preparación.

Posteriormente, la sal pesada se vertió directamente en el tanque utilizado en el arreglo experimental el cuál contenía el volumen de agua tridestilada previamente definida. Para favorecer una disolución homogénea del soluto se empleó un mezclador eléctrico, en conjunto con el sistema de circulación de agua propio del arreglo experimental, permitiendo una distribución uniforme de la sal con el volumen total de la solución.

Una vez adicionada la sal, se empleó un tiempo de estabilización de aproximadamente 2 minutos antes de iniciar las mediciones, con el objetivo de asegurar la disolución completa del soluto y la homogeneidad de la solución. Este procedimiento fue aplicado de manera consistente en la preparación de todas las muestras analizadas, garantizando condiciones reproducibles y comparables.

2.11.4 Preparación de muestras para el experimento de incremento porcentual de sodio

Para el estudio de la variación de la señal espectral del sodio en función del incremento porcentual de salinidad, se prepararon un total de 10 muestras mediante la adición controlada de cloruro de sodio al volumen total de agua del sistema experimental. El volumen efectivo de la solución fue de 1.2 L, correspondiente al agua contenida en el tanque, las tuberías y la bomba del sistema de circulación.

Previo a la adición de sodio, se adquirió un espectro de referencia correspondiente al agua tridestilada sin adición de sal, el cuál se usó posteriormente para la sustracción de fondo durante el procesamiento de los datos del espectro obtenido. Una vez conseguido este espectro, se añadió al sistema una primera cantidad de 4.2 g de NaCl, la cuál se

incorporó directamente al tanque y se disolvió siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.11.3.

Tras asegurar la disolución completa y la homogeneidad de la solución se adquirió el espectro correspondiente a dicha concentración. Posteriormente, se llevó a cabo la adición sucesiva de incrementos de 4.2 g de NaCl, repitiendo el procedimiento de mezcla y adquisición espectral después de cada adición. Este proceso se llevó a cabo de manera progresiva hasta alcanzar una masa total de 42 g de NaCl por 1.2 L de agua.

El empleo de incrementos constantes permitió evaluar de manera sistemática la respuesta espectral del sodio en función del aumento de la salinidad, manteniendo condiciones experimentales comparables entre cada medición y facilitando el análisis de la relación entre la intensidad de las líneas de emisión del sodio, específicamente el doblete, y la concentración de sal en la solución.

Muestra	Masa añadida en cada paso (g)	Masa acumulada de NaCl (g)	Concentración (g/L)	Concentración (%)
Referencia	0	0	0	0
1	4.2	4.2	3.5	10
2	4.2	8.4	7	20
3	4.2	12.6	10.5	30
4	4.2	16.8	14	40
5	4.2	21	17.5	50
6	4.2	25.2	21	60

7	4.2	29.4	24.5	70
8	4.2	33.6	28	80
9	4.2	37.8	31.5	90
10	4.2	42	35	100

Tabla 2.1 Preparación de muestras para incremento porcentual de sodio

Nota. Elaboración propia.

2.11.5 Preparación de muestras para el experimento gramo a gramo

Para el experimento orientado al análisis de variación de la señal espectral del sodio con incrementos finos de concentración, el sistema experimental inicialmente se llenó con agua tridestilada, considerando un volumen total de 1.2 L, correspondiente al agua contenida en el tanque, las tuberías y la bomba del sistema de circulación. Antes de la adición de cualquier cantidad de sodio, se adquirió un espectro de referencia del agua sin sal, el cuál fue empleado después para la sustracción del fondo durante el procesamiento de los datos.

Posteriormente, se preparó una solución inicial con una concentración de 30 g/L de NaCl, definida como 30 g de sal por cada litro de agua, la cual fue incorporada al sistema y disuelta siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.11.3. Una vez asegurada la disolución completa y la homogeneidad de la solución, se adquirió la concentración correspondiente a esa concentración inicial.

A partir de esta condición, se realizó un incremento progresivo de la concentración de sodio mediante la preparación de 10 muestras individuales, cada una correspondiente a un incremento de 1 g/L. Para cada incremento, se añadió al sistema la cantidad de sal necesaria para aumentar la concentración total en 1 g/L, se permitió la disolución completa del soluto y posteriormente, se adquirió el espectro correspondiente. Este

procedimiento se repitió de manera sistemática hasta alcanzar una concentración final de 40 g/L.

El uso de incrementos gramo a gramo facilitó evaluar con mayor resolución la respuesta espectral del sodio frente a pequeños cambios en la concentración, manteniendo constantes el volumen de la solución y las condiciones experimentales. Este enfoque facilitó el análisis detallado de la relación entre la intensidad de las líneas de emisión del sodio y la concentración de sal, particularmente en el rango de interés para aplicaciones relacionadas con la salinidad del agua de mar.

Muestra	Incremento aplicado (g/L)	Concentración total de NaCl (g/L)	Masa total equivalente de NaCl en el sistema (g)
Referencia	0	0	0
Inicial	30	30	36
1	1	31	37.2
2	1	32	38.4
3	1	33	39.6
4	1	34	40.8
5	1	35	42
6	1	36	43.2
7	1	37	44.4

8	1	38	45.6
9	1	39	46.8
10	1	40	48

Tabla 2.2 Preparación de muestras para incremento gramo a gramo

Nota. La masa total equivalente de NaCl en el sistema se calculó considerando un volumen efectivo de 1.2 L. Elaboración propia.

2.11.6 Preparación de muestras para el experimento de variación de temperatura

Para el estudio de la influencia de la temperatura sobre la señal espectral del sodio, se preparó una solución de 1.2 L de agua tridestilada con una concentración fija de 30 g/L de NaCl, correspondiente al volumen total del sistema experimental (tanque, tuberías y bomba). Esta concentración fue seleccionada como valor representativo dentro del rango de salinidades analizadas en los experimentos previos.

Una vez preparada la solución, se colocó en un refrigerador, cuidando en todo momento que la muestra no se contaminara, hasta alcanzar una temperatura aproximada a 4.3°. Posteriormente, la solución fue retirada del sistema de enfriamiento e introducida en el arreglo experimental, favoreciendo la circulación continua del agua con el fin de asegurar una correcta homogeneización y condiciones estables antes de iniciar las mediciones.

El primer espectro fue adquirido cuando la solución alcanzó una temperatura de 14.63 °C, considerando que el agua experimentó un calentamiento progresivo debido a la temperatura del ambiente, la circulación del sistema y la operación de la bomba. A partir de esta condición inicial, se realizaron mediciones espectrales de manera sucesiva, adquiriendo espectros a intervalos aproximados de 1 °C, conforme la temperatura de la solución aumentaba de manera natural.

Para este experimento no se realizó la adquisición de un espectro de referencia para la sustracción de fondo, debido a la complejidad asociada al enfriamiento del agua y a que el espectro de referencia debe obtenerse bajo las mismas condiciones que las muestras analizadas. En este caso, la variación continua de temperatura dificultó la obtención de un fondo representativo, por lo que el análisis se realizó considerando directamente los espectros adquiridos en cada condición térmica, manteniendo constante la concentración de sodio.

Este procedimiento permitió evaluar de manera controlada la dependencia de la señal espectral del sodio con la temperatura, aislando el efecto térmico al mantener fija la concentración de sal y las condiciones experimentales del sistema.

Medición	Temperatura (°C)	Concentración (g/L)
1	14.63	30
2	15.06	30
3	16.06	30
4	17	30
5	18.12	30
6	19.19	30

7	20	30
8	21	30
9	22	30

Tabla 2.3 *Preparación de muestras para variación de temperatura*

Nota. Elaboración propia.

Nota. Las mediciones se realizaron conforme la temperatura de la solución aumentó de manera progresiva debido a la temperatura ambiente y a la operación continua del sistema experimental, manteniéndose constante la concentración de sodio. Elaboración propia.

Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de las mediciones realizadas con el sistema LIBS que se desarrolló. El objetivo principal es evaluar la relación que existe entre la intensidad de emisión del sodio y distintos parámetros como la concentración de NaCl y la temperatura de la muestra.

En la primera parte se muestran los espectros correspondientes a incrementos en la concentración de sodio con la finalidad de determinar la sensibilidad o capacidad del sistema ante variaciones de salinidad. Posteriormente, se analizará el comportamiento de la intensidad del espectro del sodio ante distintas condiciones de temperatura, con el fin de evaluar la estabilidad de la técnica ante cambios térmicos o externos.

Los resultados obtenidos permitirán establecer la respuesta del sistema LIBS ante variaciones de concentración y temperatura que nos servirán como base para las conclusiones del capítulo final.

3.1 Espectros de emisión del sodio en soluciones de NaCl con incrementos de 10%

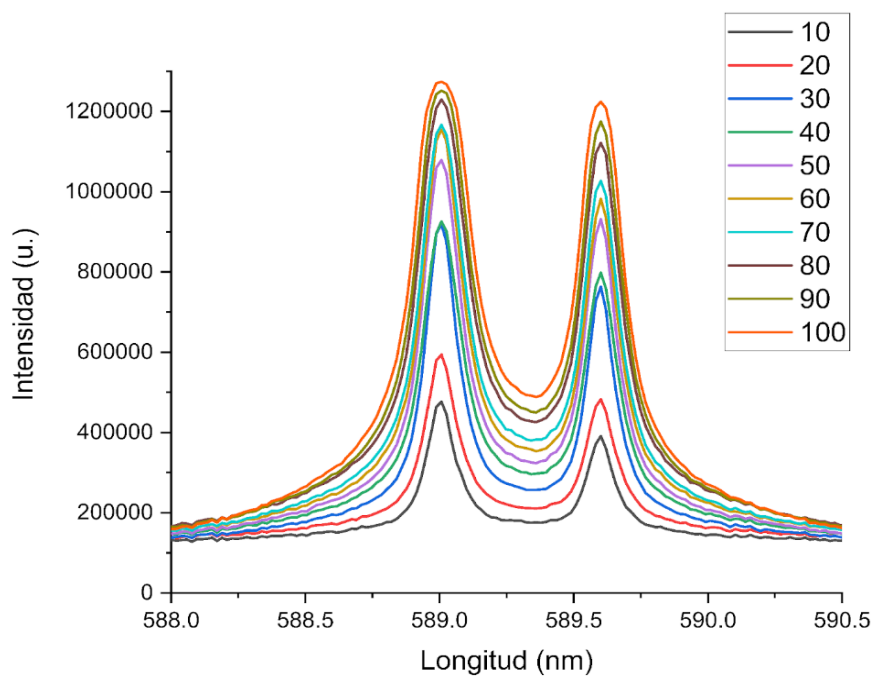


Figura 3.1 Gráfica del espectro de sodio a diferentes porcentajes de sodio
Nota. Elaboración Propia.

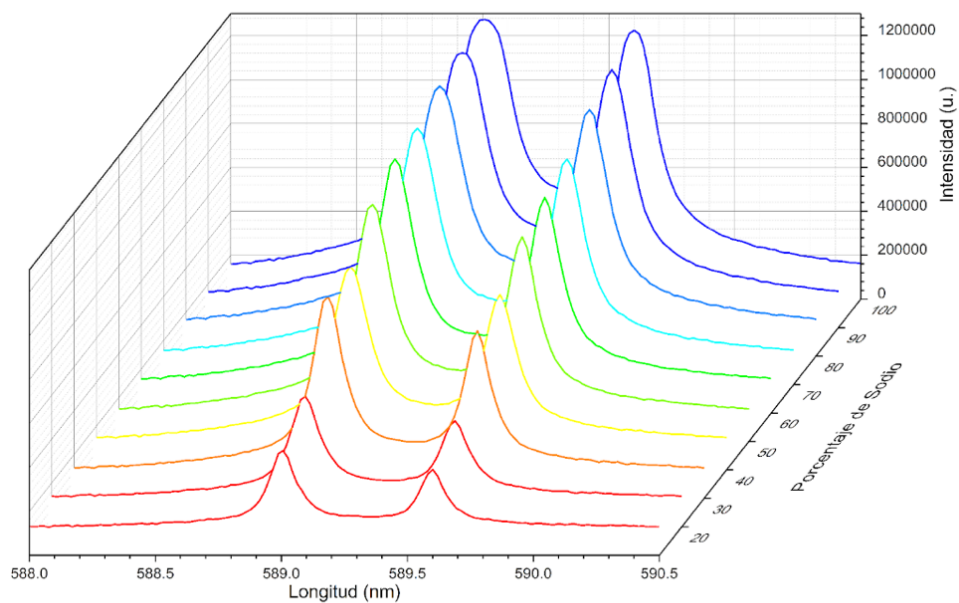


Figura 3.1b Gráfica 3D del espectro de sodio a diferentes porcentajes de sodio
Nota. Elaboración Propia.

En las *Figuras 3.1* se presenta el espectro de emisión del sodio obtenido a diferentes concentraciones. Para esta medición se empleó una rejilla de 1200 líneas por milímetro, una energía láser de 50.5 mJ y una ganancia del detector de 80.

En la *Figura 3.1* se observan claramente los picos característicos del sodio en 589.1 y 589.6 nm, cuya intensidad aumenta de manera proporcional al incremento en la concentración de sodio en las soluciones analizadas. En contraste, la *Figura 3.1b* permite apreciar con mayor detalle la variación de la intensidad entre cada concentración y la evolución progresiva de los picos conforme aumenta el contenido de sodio.

Este comportamiento indica que la señal LIBS del sodio está directamente relacionada con la concentración presente en la muestra, lo que evidencia una correlación positiva entre la intensidad espectral y el contenido de sodio. En consecuencia, los resultados confirman que el sistema experimental diseñado es capaz de detectar variaciones en la concentración de sodio en agua tridestilada, con una sensibilidad adecuada para las concentraciones evaluadas.

Estos resultados coinciden con lo que han reportado por Tawfik y Mohamed (2006), pues ellos demostraron que las líneas de emisión del sodio en 589 nm presentan un incremento lineal al aumentar la concentración del analito en agua y agua de mar. Esto puede respaldar las tendencias que hemos observado en la *Figura 3.1*.

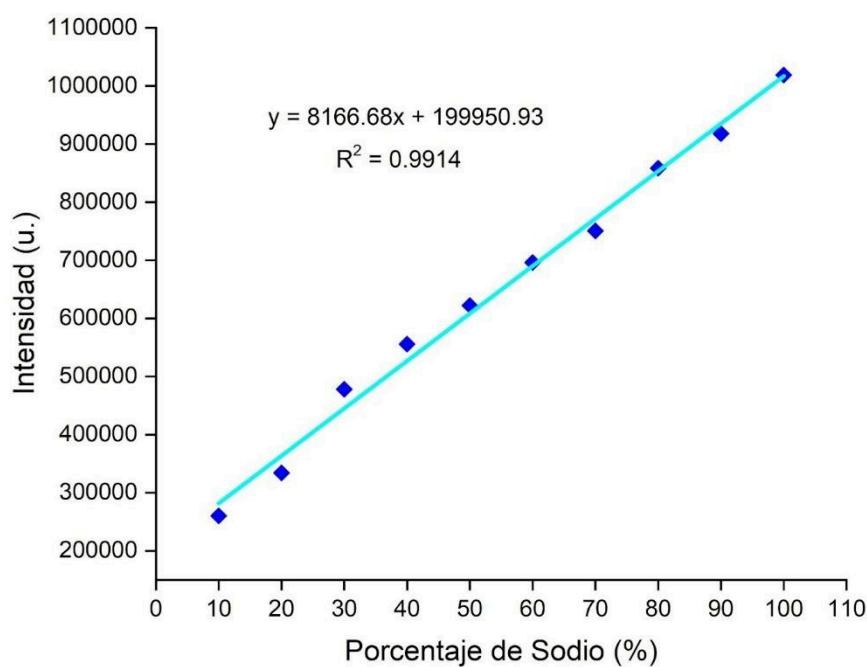


Figura 3.2 Curva de calibración del sodio: intensidad vs. Porcentaje de Concentración
Nota. Elaboración propia.

En la *Figura 3.2* se presenta la curva de calibración correspondiente a la intensidad registrada en 589.1 nm en función del porcentaje de sodio en la muestra. Esta curva se construyó a partir de los mismos datos experimentales utilizados en la *Figura 3.1*, con el objetivo de evaluar cuantitativamente la relación entre la concentración de sodio y la respuesta espectral del sistema LIBS.

La gráfica muestra una tendencia lineal creciente conforme aumenta el porcentaje de sodio, comportamiento que se ajusta a la ecuación $y = 199950.93 + 8166.68x$. El valor del coeficiente de determinación ($R^2 = 0.99236$) indica que el modelo lineal describe adecuadamente la relación entre ambas variables, explicando cerca del 99 % de la variación de la intensidad medida en esta longitud de onda.

Este resultado confirma que la línea de emisión en 589.1 nm constituye un indicador sensible y confiable para la cuantificación del sodio en solución. La alta linealidad observada es consistente con lo reportado por Golik et al. (2012), quienes destacan que el sodio presenta una respuesta espectral bien definida y adecuada para análisis cuantitativos mediante LIBS, explicando cerca del 99% de la variación de la intensidad medida en esta longitud de onda.

Este resultado concuerda con las observaciones realizadas en la *Figura 3.1*, donde se aprecia un incremento progresivo en la intensidad de los picos característicos del sodio a medida que aumenta la concentración. En particular, el análisis centrado en la línea de 589.1 nm confirma que esta longitud de onda es un indicador sensible y confiable para cuantificar la presencia de sodio en solución. Su comportamiento lineal frente a cambios en el porcentaje de sodio demuestra la capacidad del sistema experimental para detectar variaciones en la concentración dentro del rango evaluado.

En particular, Golik et al. (2012) mostraron que el sodio exhibe límites de detección muy bajos y una respuesta lineal bien definida aun en concentraciones reducidas, confirmando su capacidad para calibraciones cuantitativas en LIBS. Este comportamiento coincide directamente con los resultados obtenidos en la curva de calibración de la *Figura 3.2*, donde se observa un incremento proporcional de la intensidad en 589.1 nm al aumentar el porcentaje de sodio.

3.2 Espectros de emisión del sodio en soluciones de NaCl con incrementos de 1 g

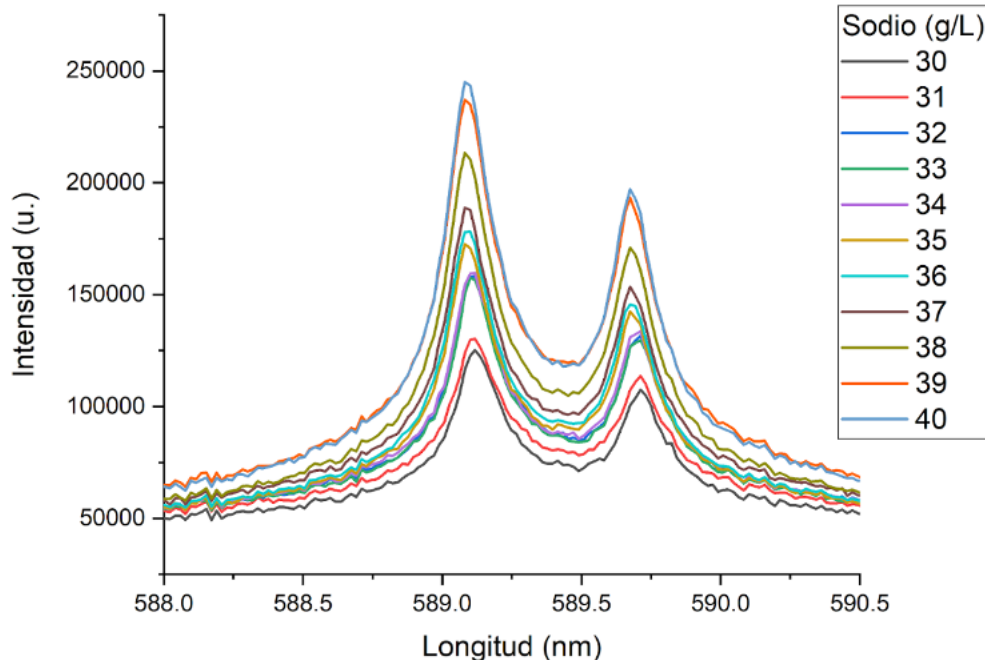


Figura 3.3 Gráfica de los espectros de Sodio a diferentes concentraciones por gramo
 Nota. Elaboración propia.

En la *Figura 3.3* se presenta el espectro de emisión del sodio obtenido a diferentes concentraciones, con incrementos de 1 g en 1 g. Para estas mediciones se empleó una rejilla de 1200 líneas por milímetro, una energía láser de 51.03 mJ y una ganancia de 60.

Al igual que en la *Figura 3.1*, se identifican claramente los picos característicos del sodio en 589.1 y 589.6 nm. En esta ocasión, la intensidad de dichos picos aumenta conforme se incrementa la concentración de sodio, aunque de manera más gradual debido al menor intervalo de variación en las concentraciones.

Este resultado confirma que el sistema LIBS diseñado es capaz de detectar cambios más pequeños en la concentración de sodio, mostrando una sensibilidad suficiente para distinguir diferencias del orden de 1 g en soluciones de agua tridestilada.

De acuerdo con Golik et al. (2012), los límites de detección obtenidos para sodio mediante Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser con pulsos en femtosegundo alcanzan valores del orden de 0.0009 mg/L, lo que evidencia la alta sensibilidad que puede lograrse con esta técnica. Este resultado respalda la capacidad de LIBS para detectar variaciones pequeñas en la concentración de sodio y refuerza la validez de los comportamientos observados en nuestro experimento.

Por otro lado, los límites de detección que fueron reportados por Tawfik y Mohamed (2006) para el sodio y el magnesio utilizando un sistema de detección basado en LIBS fueron de 10 µg/mL y 1.6 µg/mL respectivamente. A pesar de que nuestro sistema utiliza concentraciones diferentes, la capacidad de detectar variaciones de 1 g en solución es coherente con otros experimentos basados en LIBS.

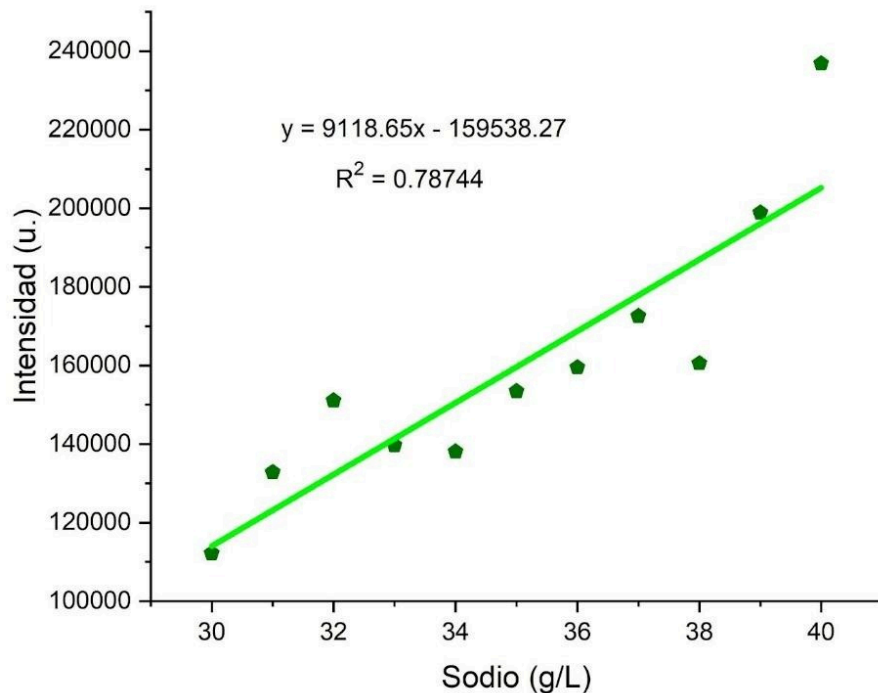


Figura 3.4 Curva de calibración del sodio: intensidad vs. Concentración (g/L)
Nota. Elaboración propia.

En la *Figura 3.4* se presenta la curva de calibración correspondiente a la intensidad registrada en 589.1 nm en función de la concentración de sodio expresada en gramos. Esta gráfica se obtuvo a partir de los mismos datos experimentales utilizados en la *Figura 3.3*, con el propósito de analizar de manera cuantitativa la relación entre la cantidad de sodio presente en la muestra y la respuesta espectral generada por el sistema LIBS.

La gráfica muestra una tendencia lineal, aunque menos pronunciada que la observada en la *Figura 3.2*. El ajuste obtenido está descrito por la ecuación $y = 9118.65x - 159538.27$, y el coeficiente de determinación resultante ($R^2 = 0.78744$) indica que el modelo lineal explica aproximadamente el 78% de la variación en la intensidad. Este valor evidencia que, si bien existe una relación positiva entre la concentración y la intensidad, la dispersión de los datos es mayor en comparación con la curva basada en porcentaje de concentración.

Estos resultados son consistentes con el comportamiento mostrado en la *Figura 3.3*, donde se observa un incremento menos evidente en la intensidad del pico característico del sodio conforme aumenta la concentración. A pesar de esta menor claridad, la tendencia general confirma que el sistema mantiene sensibilidad frente a cambios en la concentración en el orden de gramos, demostrando que la técnica sigue siendo capaz de detectar variaciones en la cantidad de sodio, aunque con menor resolución en comparación con el análisis realizado a partir de porcentajes.

A pesar de la dispersión observada, la tendencia lineal general confirma que la intensidad sigue siendo sensible a cambios en la concentración de sodio, lo cual coincide con los hallazgos de Golik et al. (2012). En su estudio, estos autores destacan que el sodio presenta una respuesta espectral particularmente fuerte en la línea de 589.1 nm, independientemente del método de excitación empleado, lo que respalda la capacidad del sistema para detectar variaciones en el analito incluso en condiciones experimentales menos favorables.

De acuerdo con Tawfik y Mohamed (2007), es común que la linealidad de las curvas de calibración disminuya cuando se trabaja con incrementos pequeños en la concentración o cuando existen condiciones experimentales variables. Sin embargo, los autores enfatizan que esta reducción en el coeficiente de determinación, no necesariamente compromete la capacidad analítica del sistema, sino que responde a las limitaciones propias del medio líquido y a la naturaleza del plasma generado.

3.3 Espectros de emisión del sodio para una misma salinidad a diferentes temperaturas

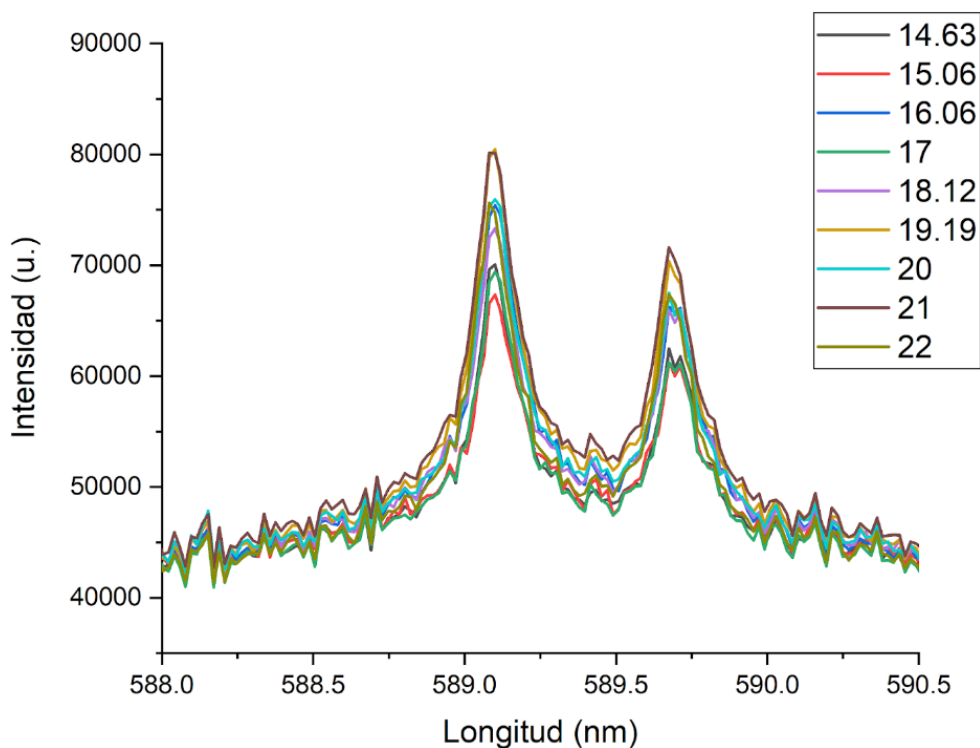


Figura 3.5 Gráfica del espectro de sodio a diferentes temperaturas.
Nota. Elaboración propia.

En la *Figura 3.5* se muestra el espectro de emisión del sodio obtenido a partir de múltiples mediciones realizadas a diferentes temperaturas con una misma concentración. Para estas pruebas se utilizó una rejilla de 1200 líneas por milímetro, una energía láser de 53.5 mJ y una ganancia del detector de 60.

A diferencia de los resultados mostrados en la *Figura 3.1* y *Figura 3.3*, en este caso no se observa una tendencia clara que indique un incremento o disminución significativa en la intensidad de los picos característicos del sodio. No obstante, se aprecia una ligera tendencia al aumento de la intensidad conforme se incrementa la temperatura, aunque menos evidente que en los casos anteriores.

Este comportamiento podría atribuirse a factores asociados al proceso experimental, como el tiempo de recirculación del agua dentro del sistema, que puede haber favorecido una disolución más uniforme del sodio, o al incremento de temperatura, que podría haber facilitado la disolución del soluto al aportar mayor energía al sistema.

En conjunto, los resultados sugieren que la señal LIBS del sodio no presenta una dependencia significativa con la temperatura dentro del rango evaluado, lo que refuerza la estabilidad de la técnica frente a variaciones térmicas moderadas.

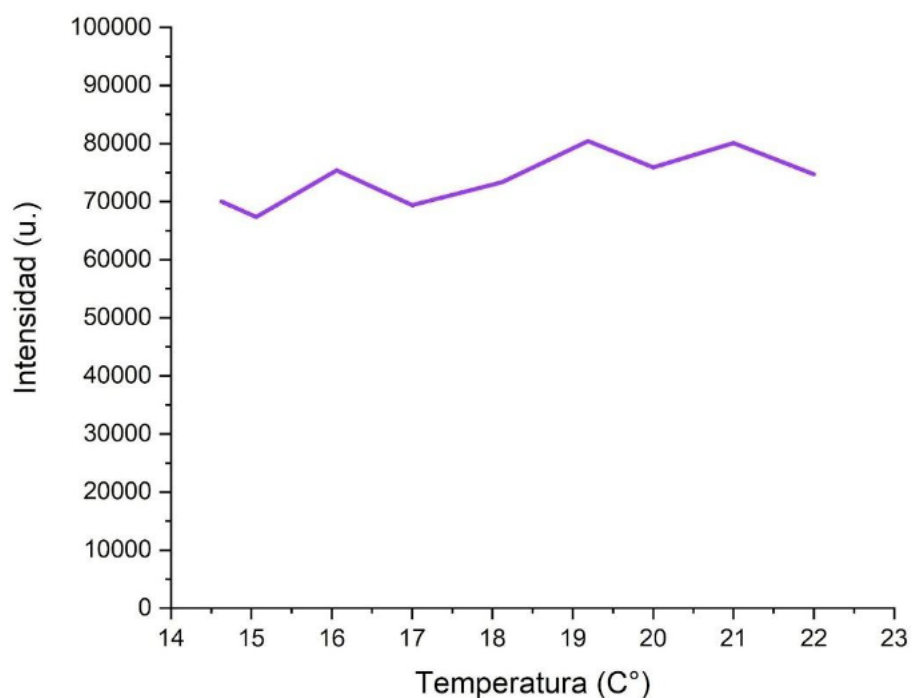


Figura 3.6 Gráfica de la intensidad de la longitud 589.1 nm a diferentes temperaturas
Nota. Elaboración propia.

En la *Figura 3.6* se muestra la intensidad de emisión a 589.1 nm en función de la temperatura. Para esta figura se emplearon los datos obtenidos de la *Figura 3.5*, manteniendo los mismos parámetros experimentales.

En esta representación se observan con mayor claridad las variaciones en la intensidad, correspondientes a una de las longitudes de onda características del sodio. Se aprecia una ligera tendencia al incremento de la intensidad conforme aumenta la temperatura; sin embargo, este cambio no resulta significativo, ya que la variación ocurre únicamente entre 7000 u. y 8000 u.

Este resultado coincide con las observaciones de la *Figura 3.5*, y sugiere que, dentro de las condiciones experimentales empleadas, la intensidad de emisión del sodio no presenta una dependencia clara con la temperatura en el sistema analizado.

De acuerdo con Tawfik y Mohamed (2006), la emisión de sodio depende principalmente de la concentración. El método LIBS es bastante robusto en condiciones no controladas. Esto es consistente con nuestras mediciones que no presentaron variaciones significativas como se muestra en la *Figura 3.6*.

De igual manera, se ha demostrado que la línea de emisión del sodio presenta una estabilidad notable incluso bajo condiciones experimentales variables (Golik et al., 2012), lo cual es consistente con la ausencia de variaciones significativas observadas en nuestras mediciones realizadas a distintas temperaturas.

3.4 Discusión General

Los resultados que se obtuvieron en este capítulo permiten evaluar el comportamiento de la intensidad de emisión del sodio bajo diferentes condiciones. En primer lugar, las mediciones realizadas con incrementos amplios y más pequeños en la concentración de NaCl mostraron una clara relación proporcional entre la intensidad de los picos característicos de sodio (589.1 y 589.6 nm) y la concentración de la muestra. Esto confirma que el sistema LIBS que se ha empleado posee la sensibilidad necesaria para detectar variaciones en la salinidad, incluso cuando los cambios en la concentración son del orden de 1 gramo.

Por otro lado, el análisis de los espectros que fueron obtenidos a partir de diferentes temperaturas en una misma concentración de sodio nos reveló que la intensidad de emisión del sodio presenta únicamente variaciones menores, sin una tendencia que pudiera ser significativa para ser una dependencia directa de la temperatura. Esto nos indica que, dentro del rango térmico que fue utilizado para este experimento, el comportamiento de la señal de LIBS del sodio permanece estable, esto refuerza la confianza de la técnica frente a situaciones moderadas de temperatura.

En conjunto, estos resultados nos muestran que la técnica y el sistema de LIBS propuesto es adecuado para la detección y análisis del sodio en solución, ofreciendo una resistencia ante los cambios de temperatura y una sensibilidad suficiente para distinguir entre distintos niveles de concentración. Estos hallazgos sientan las bases para las conclusiones que se presentan en el siguiente capítulo y respaldan la viabilidad del sistema desarrollado para aplicaciones de análisis de la salinidad.

Capítulo 4. CONCLUSIONES

El presente capítulo resume los principales resultados obtenidos en la evaluación de la viabilidad de la técnica de Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) para la determinación de la concentración de sodio en soluciones acuosas. El estudio se centró en analizar la sensibilidad del sistema frente a variaciones de concentración controladas, así como la estabilidad de la señal espectral ante cambios de temperatura, con el propósito de determinar su desempeño bajo distintas condiciones experimentales.

A partir de los resultados experimentales presentados en el capítulo anterior fue posible establecer conclusiones respecto a la relación entre la intensidad de las líneas características del sodio y su concentración, así como sobre la influencia de la temperatura en la señal obtenida. Asimismo, se analizará de manera general las implicaciones de estos hallazgos en comparación con los métodos tradicionales de medición de salinidad basados en conductividad eléctrica, con el fin de valorar el potencial de LIBS como una alternativa para aplicaciones de monitoreo continuo.

4.1 Sensibilidad del sistema LIBS

La sensibilidad del sistema LIBS fue evaluada mediante el análisis de la variación de la intensidad de las líneas características del sodio, particularmente en 589.1 nm y 589.6 nm, frente a cambios controlados en la concentración de la sal. Con este propósito, se

obtuvieron espectros para diferentes concentraciones y se construyeron curvas de calibración que permitieron cuantificar la relación entre la señal espectral y el contenido de sodio en solución.

Los resultados mostraron un incremento progresivo en la intensidad conforme aumentó la concentración, describiendo la relación con un ajuste lineal con ecuación $y = 199950.93 + 8166.68x$ y un coeficiente de determinación de $R^2 \approx 0.99$. Este valor indica que aproximadamente el 99% de la variación en la intensidad puede explicarse por el cambio en la concentración, lo que evidencia una relación proporcional clara entre ambas variables. Asimismo, la pendiente positiva del ajuste confirma que la señal espectral responde de manera consistente ante el incremento del sodio, lo que demuestra la capacidad del sistema para discriminar diferentes niveles de concentración dentro del rango evaluado.

En conjunto estos resultados, permite concluir que el sistema LIBS desarrollado presenta una sensibilidad adecuada para la detección y cuantificación del sodio en soluciones acuosas bajo condiciones controladas. La linealidad observada y la magnitud del coeficiente de determinación confirman que la técnica es capaz de identificar variaciones significativas en la concentración, cumpliendo con el objetivo planteado en cuanto a la evaluación de la sensibilidad del método.

4.2 Respuesta ante incrementos pequeños de concentración

Con el fin de evaluar el desempeño del sistema ante variaciones más sutiles en la cantidad de sodio, se realizaron mediciones empleando incrementos en el orden de gramos. Este análisis permitió determinar si el sistema LIBS mantenía su capacidad de respuesta cuando las diferencias de concentración eran menores en comparación con el estudio basado en porcentajes.

Los resultados mostraron nuevamente una tendencia lineal creciente entre la intensidad en 589.1 nm y la concentración, descrita por la ecuación $y = 9118.65x - 159538.27$, con un coeficiente de determinación de $R^2 \approx 0.78$. Aunque este valor es menor que el obtenido en la calibración por porcentaje, la pendiente positiva confirma que la intensidad continúa aumentando conforme se incrementa la cantidad de sodio. La mayor dispersión observada puede atribuirse a la sensibilidad del plasma en medios líquidos, donde fenómenos como variaciones y fluctuaciones propias del sistema introdujeron una mayor variabilidad experimental.

A pesar de la reducción en la linealidad, los resultados demuestran que el sistema conserva sensibilidad frente a cambios de concentración en el orden de gramos. Esto indica que la técnica es capaz de detectar variaciones pequeñas en el contenido del sodio, aunque con una resolución inferior con respecto al análisis realizado con incrementos porcentuales. Por lo tanto, se confirma que el método mantiene su capacidad de detectar variaciones dentro del rango evaluado, cumpliendo con el objetivo de analizar su comportamiento ante variaciones de menor magnitud.

4.3 Independencia respecto a la temperatura

Con el propósito de evaluar la estabilidad del sistema LIBS frente a variaciones térmicas, se efectuaron mediciones del espectro de emisión del sodio bajo distintas condiciones de temperatura, manteniendo constantes los demás parámetros experimentales. Este análisis permitió determinar si la intensidad de las líneas características del sodio presentaba dependencia significativa respecto a cambios térmicos en la muestra.

Los resultados obtenidos mostraron que la intensidad en 589.1 nm no presentó variaciones sistemáticas o proporcionales al incremento en la temperatura dentro del rango evaluado. Aunque se observaron fluctuaciones leves en algunos puntos, éstas no evidenciaron una tendencia clara de aumento o disminución que pudieran asociarse

directamente con el cambio térmico. Estas fluctuaciones pueden asociarse a fenómenos como el tiempo para la disolución del sodio. La magnitud de estas variaciones fue considerablemente menor en comparación con la variaciones observadas cuando se modificó la concentración de sodio en los anteriores experimentos.

A partir de estos resultados se concluye que, bajo las condiciones experimentales empleadas, la señal LIBS del sodio puede considerarse relativamente independiente de la temperatura dentro del intervalo estudiado. Esta estabilidad térmica refuerza la confiabilidad del sistema y sugiere que la técnica puede mantener una respuesta consistente ante fluctuaciones moderadas del entorno, lo cual resulta favorable para aplicaciones potenciales de monitoreo continuo.

4.4 Conclusión general y viabilidad del sistema

En conjunto, los resultados obtenidos en esta investigación permiten concluir que el sistema experimental continuo basado en Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) es viable para la determinación de la concentración de sodio en soluciones acuosas dentro del rango evaluado. La relación proporcional observada entre la intensidad de las líneas características del sodio y la concentración del sodio demuestran que el sistema posee sensibilidad suficiente para distinguir variaciones controladas en el contenido del sodio.

De forma similar, el análisis de incrementos pequeños evidenció que, aunque la dispersión aumenta al trabajar con variaciones de menor magnitud, la tendencia general lineal se mantiene, lo que confirma la capacidad del método para detectar cambios sutiles en la concentración. Por otro lado, el estudio de la influencia de la temperatura mostró que la señal espectral del sodio no presenta dependencia significativa dentro del intervalo analizado, lo cual respalda la estabilidad y confiabilidad del sistema ante fluctuaciones térmicas moderadas.

En comparación conceptual con los métodos tradicionales de medición de salinidad basados en conductividad eléctrica, el enfoque espectroscópico ofrece la ventaja de proporcionar información elemental directa sin requerir calibraciones específicas que dependen de la conductividad global de la solución. Esto nos sugiere que la técnica LIBS podría considerarse una alternativa potencial para aplicaciones de monitoreo continuo, especialmente en contextos donde se requiera de la identificación específica de especies químicas en concreto.

De esta manera, el objetivo general del trabajo se cumple al demostrar que el sistema desarrollado es capaz de evaluar variaciones en la concentración de sodio con sensibilidad adecuada y estabilidad frente a cambios de temperatura, estableciendo una base experimental sólida para futuras aplicaciones y mejoras continuas del método.

4.5 Trabajo futuro

Si bien los resultados obtenidos demuestran la viabilidad del sistema LIBS para la determinación del sodio en soluciones acuosas bajo condiciones controladas, existen diversas áreas de oportunidad para mejorar y ampliar el alcance del presente trabajo. Una de las líneas de investigación futura consiste en optimizar los parámetros experimentales, tales como la energía del láser, el tiempo de adquisición y las condiciones del enfoque, con el fin de reducir la dispersión observada en incrementos pequeños de la concentración y mejorar la sensibilidad global del sistema.

De igual forma, sería pertinente implementar configuraciones avanzadas como la técnica de doble pulso o estrategias de confinamiento del plasma, las cuales han demostrado incrementar la intensidad de emisión y disminuir los límites de detección en medios líquidos. La evaluación del sistema con muestras reales de agua de mar o en matrices más complejas permitirá analizar el comportamiento del sistema en aplicaciones más cercanas a aplicaciones prácticas, incluyendo la posibilidad de interferencias de otros iones mayoritarios.

Finalmente, una extensión natural del presente trabajo sería el desarrollo de un esquema automatizado de adquisición y procesamiento de datos que permita realizar mediciones continuas, explorando así el potencial de LIBS como herramienta para el monitoreo en tiempo real de la salinidad. Estas líneas de investigación contribuirán a consolidar la técnica y el arreglo como una alternativa completamente viable frente a métodos tradicionales basados en conductividad eléctrica.

REFERENCIAS

- Cheri, M., & Tavassoli, S. (2011). *Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy*. *Applied Optics*.
- Cremers, D. A., & Radziemski, L. J. (2006). *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1002/0470093013>
- Fofonoff, N. P., & Millard Jr, R. C. (1983). Algorithms for the computation of fundamental properties of seawater. *Repository.oceanbestpractices.org*. <https://doi.org/10.25607/OBP-1450>
- Golik, S. S., Bukin, O. A., Il'in, A. A., Sokolova, E. B., Kolesnikov, A. V., Babiy, M. Yu., Kul'chin, Yu. N., & Gal'chenko, A. A. (2012). Determination of detection limits for elements in water by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*, 79(3), 471–476. <https://doi.org/10.1007/s10812-012-9625-z>
- Hahn, D. W., & Omenetto, N. (2010). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma—Particle Interactions: Still-Challenging Issues within the Analytical Plasma Community. *Applied Spectroscopy*, 64(12), 335A336A. <https://doi.org/10.1366/000370210793561691>
- Hahn, D. W., & Omenetto, N. (2012). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. *Applied Spectroscopy*, 66(4), 347–419. <https://doi.org/10.1366/11-06574>
- Haider, A. F. M. Y., Lubna, R. S., & Abedin, K. M. (2012). Elemental Analyses and Determination of Lead Content in Kohl (Stone) by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 66(4), 420–425. <https://doi.org/10.1366/11-06407>

- Harmon, R. S., Russo, R. E., & Hark, R. R. (2013). Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 87, 11–26. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.017>
- Ilyin, A. A., & Golik, S. S. (2013). Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of sea water. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 87, 192–197. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.06.001>
- Keerthi, K., George, S. D., Kulkarni, S. D., Chidangil, S., & Unnikrishnan, V. K. (2022). Elemental analysis of liquid samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): Challenges and potential experimental strategies. *Optics & Laser Technology*, 147, 107622. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107622>
- Kramida, A., & Ralchenko, Y. (2016). NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78. *National Institute of Standards and Technology (NIST)*. <https://doi.org/10.18434/t4w30f>
- Legnaioli, S., Campanella, B., Poggialini, F., Pagnotta, S., A. Harith, M., A. Abdel-Salam, Z., & Palleschi, V. (2020). Industrial applications of laser-induced breakdown spectroscopy: a review. *Analytical Methods*, 12(8), 1014–1029. <https://doi.org/10.1039/C9AY02728A>
- Libes, S. (2009). *Introduction to Marine Biogeochemistry* (Second Edition). Academic Press.
- Loree, T. R., & Radziemski, L. J. (1981). Laser-induced breakdown spectroscopy: Time-integrated applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1(3), 271–279. <https://doi.org/10.1007/bf00568835>
- Miziolek, A. W., Palleschi, V., & Schechter, I. (Eds.). (2006). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511541261>
- Noll, R. (2012). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. In *Springer eBooks*. Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20668-9>

- Popov, A. M., Zaytsev, S. M., Seliverstova, I. V., Zakuskin, A. S., & Т.А. Лабутин. (2018). Matrix effects on laser-induced plasma parameters for soils and ores. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 148, 205–210.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.07.005>
- Radziemski, L. J., Loree, T. R., Cremers, D. A., & Hoffman, N. M. (1983). Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Analytical Chemistry*, 55(8), 1246–1252. <https://doi.org/10.1021/ac00259a016>
- Rakovský, Petr Čermák, O. Musset, & Veis, P. (2014). A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications. *Elsevier*, 101, 269–287. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.09.015>
- Silfvast, W. T. (2004). *Laser Fundamentals*. Cambridge University Press.
- Stratis, D. N., Eland, K. L., & Angel, S. M. (2000). *Dual-Pulse LIBS Using a Pre-Ablation Spark for Enhanced Ablation and Emission*. 54(9), 1270–1274.
<https://doi.org/10.1366/0003702001951174>
- Tawfik, P. W., & Mohamed, Y. (2006). Quantitative elemental analysis of seawater by laser induced breakdown spectroscopy. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2, 973–1776.
https://www.researchgate.net/publication/233835181_Quantitative_elemental_analysis_of_seawater_by_laser_induced_breakdown_spectroscopy
- Tawfik, W., & Mohamed, Y. (2007). Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) identification of seawater salinity. *Optica Applicata*, XXXVII.
- Unesco. (1981). *Background Papers and Supporting Data on the Practical Salinity Scale 1978 - Unesco*.
- Wiens, R. C., Maurice, S., Lasue, J., Forni, O., Anderson, R. B., Clegg, S., Bender, S., Blaney, D., Barraclough, B. L., Cousin, A., Deflores, L., Delapp, D., Dyar, M. D., Fabre, C., Gasnault, O., Lanza, N., Mazoyer, J., Melikechi, N., Meslin, P.-Y. ., & Newsom, H. (2013). Pre-flight calibration and initial data processing for the

- ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 82, 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.02.003>
- Yu, X., Li, Y., Gu, X., Bao, J., Yang, H., & Sun, L. (2014). Laser-induced breakdown spectroscopy application in environmental monitoring of water quality: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(12), 8969–8980. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4058-1>