

January 1986

Fotoionización Atómica con Rayos Láser

Luis Enrique Salcedo Torres
revista_uls@lasalle.edu.co

Follow this and additional works at: <https://ciencia.lasalle.edu.co/ruls>

Citación recomendada

Salcedo Torres, L. E. (1986). Fotoionización Atómica con Rayos Láser. Revista de la Universidad de La Salle, (13), 43-49.

This Artículo de Revista is brought to you for free and open access by the Revistas de divulgación at Ciencia Unisalle. It has been accepted for inclusion in Revista de la Universidad de La Salle by an authorized editor of Ciencia Unisalle. For more information, please contact ciencia@lasalle.edu.co.

Fotoionización Atómica con Rayos Láser

LUIS ENRIQUE SALCEDO TORRES*

En este artículo se da a conocer un método de análisis químico, basado en la ionización selectiva de átomos con radiación láser y que permite hacer determinaciones de elementos en cantidades muy bajas (análisis de trazas).

Se describen las bases físicas del método y las posibilidades analíticas del mismo, mostrando en cada caso sus ventajas y limitaciones, comparando los resultados experimentales obtenidos con los de otros métodos analíticos como: absorción atómica, emisión atómica, fluorescencia atómica. Además se plantean algunos de los problemas que requieren futura investigación para el perfeccionamiento y aplicación de dicho método.

GENERALIDADES

Una de las direcciones más importantes de la Química Analítica moderna, es la búsqueda y perfeccionamiento de métodos para la determinación de sustancias en concentraciones ultra pequeñas (1). Esta dirección, en mucho, está determinada por las crecientes exigencias de la ciencia, la técnica, la industria, que utilizan sustancias de alta pureza (2).

Como ejemplo podemos tomar las demandas que presenta hoy en día la industria de los semiconductores. Uno de los elementos que tiene gran interés para la radioelectrónica y la técnica láser, es el Indio. Este elemento con frecuencia entra en la composición de los materiales semiconductores ya sea como componente básico o en bajísimas cantidades (0.1 a $10^{-5}\%$), cambiando las propiedades fisicoquímicas de dichos materiales; por ejemplo, la aleación que tiene una matriz de Pb-Sn-Te (3), contiene bajísimas cantidades de Indio que determinan finalmente las propiedades específicas del semiconductor.

* Licenciado en Química (Universidad Pedagógica Nacional)
Doctor en Química (phD). Universidad Estatal de Moscú (Lomonosov)
Profesor del Departamento de Química (Universidad Pedagógica Nacional)
Profesor del Departamento de Química y Biología (Universidad de La Salle).

Algunos de los métodos espectroscópicos más difundidos para la determinación de Indio en dicho tipo de materiales son: absorción atómica y emisión atómica, los cuales permiten determinar Indio a niveles de $n \cdot 10^{-2}$ p.p.m (4 - 5).

Con la aparición del láser empezaron a desarrollarse métodos de análisis espectroscópico utilizando dicha radiación, los cuales en los últimos años han alcanzado grandes éxitos. Así por ejemplo, el límite de detección para el Indio, alcanzado por el método de espectroscopia de fluorescencia láser es de $2 \cdot 10^{-4}$ p.p.m (6). Investigaciones sistemáticas sobre las posibilidades analíticas del método de fluorescencia con láser fueron comunicadas en los trabajos (7 - 8 - 9).

En los últimos años aparecieron una serie de investigaciones que muestran las perspectivas de otro nuevo método láser altamente sensible, basado en la fotoionización selectiva de átomos con rayo láser (F.S.L.) (10 - 11 - 12 - 13).

Este método junto con el de fluorescencia atómica permite detectar inclusive átomos individuales de elementos a determinar, que se encuentran en una celda analítica (14 - 15).

CARACTERISTICAS DE LA FOTOIONIZACION SELECTIVA DE ATOMOS CON RAYOS LASER

La fotoionización selectiva con rayo láser se basa en el registro de iones que se forman por la interacción de los cuantos de radiación láser con los átomos a determinar, los cuales se encuentran en fase gaseosa.

BASES FISICAS DEL METODO

El aumento del grado de ionización de los átomos, al pasarles una radiación láser, es el fenómeno físico sobre el cual se basa este método. La ionización de átomos y moléculas puede ser lograda con ayuda de "cuantos" de luz hvi, cuya energía es superior a su potencial de ionización (ver figura 1). Este método de ionización no es selectivo, ya que todos los átomos o moléculas cuyo potencial de ionización es menor que la energía de cuantos hvi, pueden ser ionizados. Esta técnica de ionización encontró utilización solamente en espectrometría de masas (16).

La ionización selectiva de átomos puede ser lograda con ayuda de una primera excitación de los átomos a determinar $h\nu_1$ seguida de su ionización hvi utilizando un segundo rayo láser (ver figura 1B). Estas transiciones son posibles por la interacción de los átomos con las radiaciones cuya frecuencia ν coincide exactamente con la frecuencia de la transición. Al utilizar la radiación láser, se puede alcanzar una alta selectividad, al excitar una clase determinada de átomos, ya que el ancho de banda espectral de la radiación puede ser extraordinariamente pequeña. Por ejemplo, si el ancho de banda de la radiación láser es menor que la separación isotópica, entonces es posible la excitación selectiva de los isótopos de un elemento.

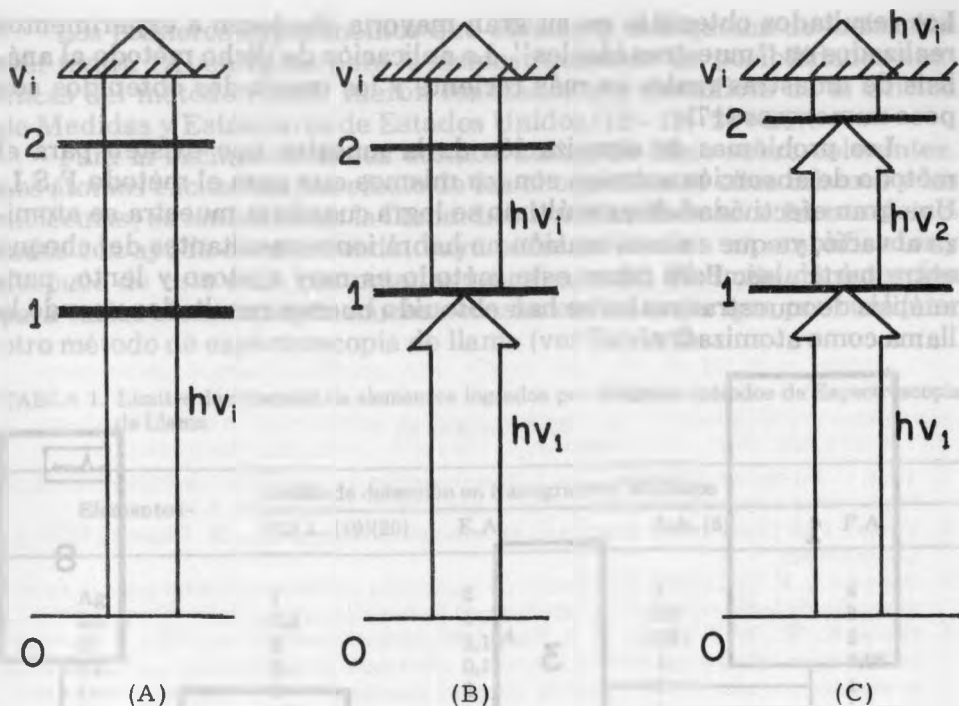


FIGURA 1. Esquema de la Fotoionización de átomos con radiación láser.

- A) En una etapa
- B) En dos etapas
- C) En tres etapas

Si el átomo excitado por radiación $h\nu_1$ se lleva a un estado excitado más alto con ayuda de otra radiación $h\nu_2$ cuya frecuencia coincide con la correspondiente frecuencia de transición del átomo (ver figura 1C), entonces puede lograrse una selectividad aún mayor. Este esquema puede ser utilizado para átomos que tienen un alto potencial de ionización.

El esquema de ionización, que se muestra en la figura 1B, 1C, será efectivo si la densidad de potencia de la radiación con frecuencia ν_1 , ν_2 , es la suficiente para excitar los electrones a los niveles superiores y para ionizar prácticamente cada átomo a determinar. Lograr tales condiciones es posible con ayuda de la radiación láser.

UTILIZACION DEL METODO F.S.L. EN QUIMICA ANALITICA

Las posibilidades analíticas del nuevo método de análisis basado en la fotoionización selectiva de átomos con radiación láser, han sido comunicadas en recientes trabajos de investigación, en diferentes revistas de Química Analítica tanto en Estados Unidos como en la Unión Soviética.

Los resultados obtenidos en su gran mayoría obedecen a experimentos realizados en "muestras ideales". La aplicación de dicho método al análisis de muestras reales es más reciente y los resultados obtenidos son poco numerosos (17).

Los problemas de atomización de la muestra que existen para el método de absorción atómica son los mismos que para el método F.S.L. Una gran efectividad de este último se logra cuando la muestra se atomiza al vacío, ya que en esta ocasión no habrá iones resultantes del choque entre partículas. Pero como este método es muy costoso y lento, para análisis de muestras reales se han obtenido buenos resultados usando la llama como atomizador.

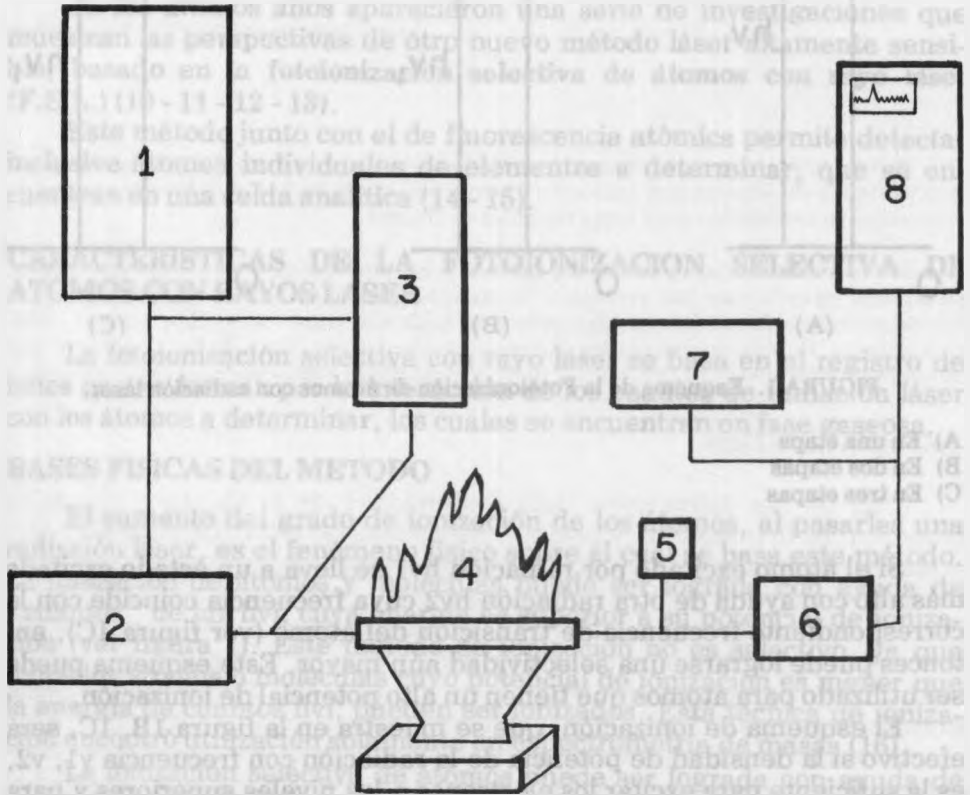


FIGURA 2. Esquema del equipo experimental para la determinación de Indio en llama.

1. Láser de Nitrógeno
2. - 3. Láseres sobre colorantes
4. Llama
5. Sistema de introducción de la sonda
6. Amplificador
7. Bloque de transformación de la amplitud en cifras
8. Oscilógrafo

Los primeros experimentos que utilizaron el esquema de ionización (ver figura 1A) en llama para la demostración de las posibilidades analíticas del método F.S.C. fueron realizados por científicos de la Oficina de Medidas y Estándares de Estados Unidos (18 - 19 - 20 - 21).

Para la excitación de los átomos utilizaron láser sobre colorantes. Los átomos excitados, por efecto de los choques entre ellos mismos y las moléculas, se ionizaron en la llama. Los iones así formados fueron detectados con ayuda de una sonda, cuya señal se envió a un amplificador y después de esto a un computador (ver figura 2). El límite de detección para varios elementos, en muchas ocasiones fue mejor que por cualquier otro método de espectroscopia de llama (ver Tabla 1).

TABLA 1. Límites de detección de elementos logrados por distintos métodos de Espectroscopia de Llama

Elementos-	Límite de detección en Nanogramos/Mililitros			
	F.S.L. (19)(20)	E.A.	A.A. (6)	F.A.
Ag	1	2	1	4
Ba	0,2	1	20	8
Bi	2	2,10 ⁴	50	3
Ca	0,1	0,1	1	0,08
Cr	2	2	2	1
Cu	100	0,1	1	1
Fe	2	5	4	30
Ga	0,07	10	50	0,9
In	0,006	0,4	30	0,2
K	1	—	—	—
Li	0,001	0,02	1	0,5
Mg	0,1	5	0,1	0,2
Mn	0,3	1	0,8	0,4
Na	0,05	0,1	0,8	0,1
Ni	8	20	5	2
Pb	0,6	100	10	13
Tl	0,09	20	20	4

Nota: F.S.L.: Fotoionización selectiva láser

E.A.: Emisión atómica

A.A.: Absorción atómica

F.S.: Fluorescencia atómica

Estos mismos investigadores aplicaron más tarde este método para la determinación de Indio en aceros de muestras estándares.

Otras posibilidades analíticas del método F.S.L. han sido investigadas atomizando la muestra en hornos de grafito (22). El límite de detección logrado para Na fue de 10^{-5} g.

Una interesante aplicación analítica del método F.S.L. es su utilización en calidad de detector de fotones que llevan información analítica.

Dicho método fue utilizado para la observación de las líneas débiles de absorción de los átomos de Litio, lográndose resultados superiores a los obtenidos por absorción atómica simple.

En general se puede afirmar que este nuevo método de análisis ofrece grandes posibilidades para la detección de ultrapequeñas cantidades de elementos. Quedan por superar algunos problemas relacionados con la atomización de la muestra, sistemas de registro, aumento de la potencia de los láseres sobre colorantes, influencia en la señal de los elementos cuyo potencial de ionización es muy bajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Tolg, G. Problems, limitation and future trends in the analytical characterization of High-purity materials. *Pure and appl. Chem.* 1978. Vol. 50. No. 9-10 p. 1075.
2. Pavlov, I. B. Obtención y análisis de sustancias de alta pureza. *M. Ciencia*, 1978, p. 151 (en ruso).
3. Salcedo, L. E. Utilización del método de ionización selectiva con láser para la determinación de Indio en semiconductores y en sustancias puras. Tesis. Moscú. 1981.
4. Olson, K. W., W. F. Haas y V. A. Fassel. Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of and improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.* 1977. Vol. 49. N° 4, p. 632.
5. Christina, G. D. y F. S. Feldman. A comparison study of detection limits using flame emission spectroscopy with the nitrons oxide-acetylene flame and atomic-absorption spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 1971. Vol. 25. N° 6.
6. Week, S. J., H. Haraguchi y F. D. Winefordner. Improvement of detection limits in laser excited atomic fluorescence flame spectrometry. *Anal. Chem.* 1978. Vol. 50. N° 2, p. 360.
7. Omenetto, N., N. N. Hatsh, L. M. Fraser y F. D. Winefordner. Laser excited atomic and ionic fluorescence of the rare earths in the nitrons oxide-acetylene flame. *Anal. Chem.* 1973. Vol. 45. N° 1, p. 195.
8. Fraser, L. M. y F. D. Winefordner. Laser-excited atomic fluorescence flame spectrometry as an Analytical method. *Anal. Chem.* 1972. Vol. 44. N° 8, p. 1444.
9. Bolshov, M., A. B. Zybin, L. A. Zybina, V. G. Koloschnicov y F. A. Majorov. The use of a dye laser for the detection of sub-picogram amounts of lead and iron by atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochim Acta.* 1976. Vol. B31, N° 10-10, p. 493.
10. Letokhov, V. S., R. V. Ambartzumian. Selective two-step photoionization of Rb atoms by laser radiation. *IEEE J. Quantum electron*, 1971, Vol. Q.E.7, N° 3, p. 305.
11. Green R. B., R. A. Keller, G. C. Luther, P. K. Shenck, J. C. Travis. An opto-galvanic detection technique for analytical spectrometry. *Abstr Pittsbury Conf. Anal. Chem and applied spectroscopy*, Cleveland, Ohio. 1977, p. 119.
12. Gonchakov, A. S., N. B. Zorov, Yu Ya Kyzjakov, O. I. Matveev. Determination of picogram concentration of sodium in flame by step wise photoionization of atoms. *Anal. Lett.* 1979. Vol. 12. N° 49, p. 1037.
13. Salcedo Torres, Luis E., N. B. Zorov, Yu Ya Kuzyakov. Determination of Indium by laser step photoionization in flame journal *analiticheskoi Jimii*, 1981. Tom XXXVI. N° 7, p. 1433.
14. Hurst, G. S., M. G. Payne, S. D. Kramer, F. P. Yound. Resonance ionization spectroscopy and one atom detection. *Rev. Modern Phys.* 1979. Vol. 51. N° 4, p. 767.
15. Nayfeh, M. H. Laser detection of single atoms. *Amer. Sci.* Vol. 67. N° 2, p. 204.

16. Sisoiev, A. A., M. C. Chupajin. Introducción a la espectralscopia de masas. Moscú. Editorial Atomo. 1977, p. 198.
17. Salcedo Torres, Luis E. Utilización del método de ionización selectiva láser para la determinación de Indio en aleaciones semiconductoras y en sustancias puras. Tesis PhD. Moscú. 1981 (en ruso).
18. Turk, G. C., J. C. Travis, J. R. De Voe, T. C. O'Haver. Analytical flame spectrometry with laser enhanced ionization. Anal. Chem. 1978. Vol. 50. N° 6, p. 817.
19. Green, R. B., R. A. Keller, G. C. Luther, P. K. Shenck. Optogalvanic detection of species in flame. Abstrs. Pittsburgh Conf. Anal. Chem., and appl. Spctrosc. Cleveland, Ohio. 1977, p. 120.
20. Turk, G. C., J. C. Travis, J. R. De Voe, T. C. O'Haver. Analytical flame spectrometry with laser enhanced ionization. Anal. Chem. 1978. Vol. 50. N° 6, p. 817.
21. Turk, G. C., F. C. Travis, J. R. De Voe, T. C. O'Haver. Laser enhanced ionization spectrometry in analytical flame. Anal. Chem. 1979. Vol. 51. N° 12, p. 1890.
22. Gonchakov, A. S., N. B. Zorov, Yu Ya Kusiakov, O. I. Matree, O. I. Matveev. Determinación de subpicogramas de Na por el método de fotoionización escalonada láser con atomizador de grafito. Journal Analiticheskai Jimii. 1979. Tomo 34. N° 12, p. 2312.