

Nuevo enfoque para la generación de la molécula CaF utilizando LIBS: reacción en fase gaseosa

Alicia Garcia-Garcia, Flávio V. Nakadi, Ana Rua-Ibarz, Martín Resano

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: alicia.garcia@unizar.es

Resumen

Este estudio busca una nueva estrategia de generación de la molécula diatómica CaF en un sistema LIBS utilizando el gas CH₃F como reactivo, con la optimización de los parámetros instrumentales.

Introducción

La espectroscopia de descomposición inducida por láser (LIBS) es una técnica analítica utilizada en diversos campos para la determinación elemental, principalmente metales. Esta técnica permite valorar el espectro de emisión generado por un pulso láser sobre una muestra [1], en la mayoría de los casos sólida. Los elementos no metálicos como Br, Cl, F, I, P o S no son ampliamente explotados por la dificultad de romper sus enlaces y excitarlos con único disparo láser y porque sus líneas de resonancia se encuentran en la región UV de alta energía [2].

No obstante, la determinación de no metales es posible por LIBS cuando hacemos reaccionar el analito (un halógeno, por ejemplo) con otro elemento generando una molécula diatómica, que emita radiación dentro del rango espectral de trabajo de LIBS [2]. Además, hay estudios que valoran el desplazamiento isotópico de algunos elementos vía formación de moléculas diatómicas (LAMIS) [3]. Sin embargo, la mayoría de las estrategias de generación de moléculas se lleva a cabo mezclando la muestra sólida con una sal que contiene el elemento que genera la molécula con el analito.

En este trabajo se evalúa la posibilidad de generar la molécula diatómica CaF a partir de un gas de reacción, en este caso el fluoruro de metilo (CH₃F) por la técnica de LIBS.

Experimental

El instrumento de LIBS (J200, Applied Spectra, EEUU) dispone de un láser Nd:YAG de 213 nm y pulsos de 5 ns. Las longitudes de onda medidas para cada una de las especies son CaF 582,97 nm y Sr 407,50 nm.

Tabla 1. Parámetros instrumentales optimizados para la generación de la molécula CaF con la técnica LIBS

Parámetro	Valor
Flujo de Ar/CH ₃ F (L min ⁻¹)	0,6
Gate delay (μs)	0,25
Fluencia (J cm ⁻²)	27,0

Para la generación de la molécula CaF, se ha usado el gas CH₃F diluido en argón al 1% v/v (Ar/CH₃F). Para ello, se llevó a cabo la optimización del flujo de gas, *gate delay* y la fluencia, utilizando 1 μL de una disolución patrón de 500 mg L⁻¹ de Ca y Sr, que ha sido previamente secada sobre un portamuestras. Los parámetros instrumentales optimizados se encuentran en la Tabla 1.

Resultados

Las optimizaciones de los parámetros de la técnica LIBS se han llevado a cabo. Primeramente, el flujo de Ar/CH₃F fue optimizado entre 0,1 y 1,0 L min⁻¹. Para asegurar que la señal de la molécula CaF medida era proporcional a la generación de CaF y no de efectos del plasma, Sr fue usado como estándar interno. Se nota una subida de la señal hasta 0,6 L min⁻¹ y después una pérdida de intensidad (Figura 1), con la cual el valor 0,6 L min⁻¹ fue elegido para las siguientes optimizaciones.

Posteriormente, la fluencia ha sido optimizada. Este parámetro se define como la energía del pulso sobre el área del cráter del disparo láser (*spot size*). El *spot size* fue fijado en 100 μm. La energía fue valorada entre 0,23 y 2,3 mJ, que nos da las fluencias 2,9 y 29,3 J cm⁻², respectivamente. La máxima intensidad de CaF fue obtenida a 27,0 J cm⁻² (Figura 2), por tanto, ha sido la fluencia elegida.

El *gate delay*, el tiempo que se espera entre el disparo del láser y el principio de adquisición de luz por el espectrómetro, ha sido estudiado. En la Figura 3 se presenta el intervalo de optimización del *gate delay* en un rango de 0,01 a 20 μs . De los valores estudiados, en 0,25 μs se obtuvo la señal analítica más alta para CaF y, por tanto, el *gate delay* elegido.

Conclusiones

A través de este estudio se abre la posibilidad de estudiar este tipo de estrategia de generación de moléculas diatómicas, sin la necesidad de dilución de la muestra con sales, además de la posibilidad de obtener información isotópica con la técnica LAMIS.

Referencias

1. GARDETTE, V., MOTTO-ROS, V., ALVAREZ-LLAMAS, C., SANCEY, L., DUPONCHEL, L. y BUSSER, B., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Imaging for Material and Biomedical Applications: Recent Advances and Future Perspectives. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(1), 49-69. ISSN 0003-2700.
2. RESANO, M., ARAMENDÍA, M., NAKADI, F. V., GARCÍA-RUIZ, E., ALVAREZ-LLAMAS, C., BORDEL, N., PISONERO, J., BOLEA-FERNÁNDEZ, E., LIU, T. y VANHAECKE, F., 2020. Breaking the boundaries in spectrometry. Molecular analysis with atomic spectrometric techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 129. ISSN 0165-9936.
3. BOL'SHAKOV, A.A., MAO, X., GONZÁLEZ, J.J. y RUSSO, R.E., 2016. Laser ablation molecular isotopic spectrometry (LAMIS): current state of the art. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016,31(1). ISSN 0267-9477.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del Proyecto PID2021-122455NBI00 (financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y "FEDER. Una manera de hacer Europa"), y también al Gobierno de Aragón (DGA, Construyendo Europa desde Aragón, Grupo E43_20R). A.G.G. agradece su contrato predoctoral PRE2022-104710, ligado al proyecto PID2021-122455NBI00 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033 anteriormente indicado. A.R.-I. agradece al Programa "European Union's Horizon 2020 Research and Innovation" por su contrato Marie-Sklodowska-Curie N° 101034288.

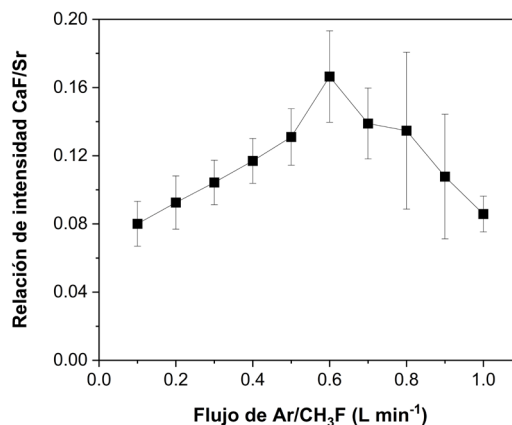


Figura 1. Optimización del flujo de Ar/CH₃F para la generación de la molécula CaF. *Gate delay* 0,1 μs , *spot size* 100 nm, energía 1,6 mJ.

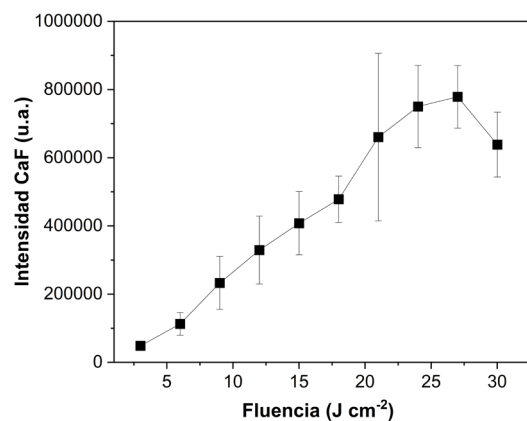


Figura 2. Optimización de la fluencia para la generación de la molécula CaF. Flujo de Ar/CH₃F 0.6 L min⁻¹, *gate delay* 0,1 μs , *spot size* 100 nm.

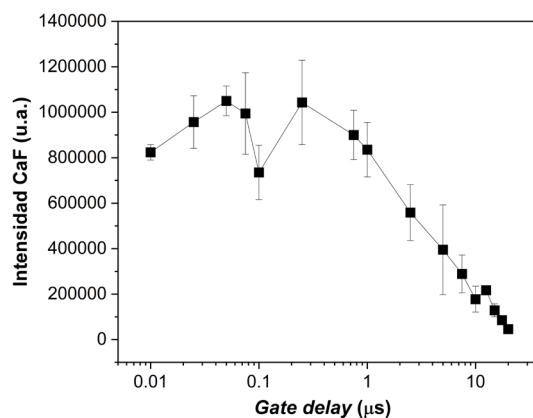


Figura 3. Optimización de *gate delay* para la generación de la molécula CaF. Flujo de Ar/CH₃F 0.6 L min⁻¹, fluencia 27 J cm⁻².