



Departamento de  
Química Analítica  
Universidad Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Cuantificación de lantánidos en compuestos de  
coordinación y matrices porosas mediante  
técnicas láser



Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea

Javier Berges Castanera

Director:

Jesús Anzano Lacarte

Facultad de Ciencias

2017





Departamento de  
Química Analítica  
**Universidad** Zaragoza

Jesús Manuel Anzano Lacarte, Profesor Titular del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza,

**CERTIFICA**

Que el presente trabajo titulado **CUANTIFICACIÓN DE LANTÁNIDOS EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN Y MATRICES POSORSAS MEDIANTE TÉCNICAS LÁSER** ha sido realizado por **D. JAVIER BERGES CASTANERA** en el Laboratorio Láser del Departamento de Química Analítica bajo mi dirección y la colaboración de D. Daniel Paulés Ferrer reuniendo a nuestro juicio los requisitos para ser presentado como Trabajo Fin de Grado, por lo que autorizamos su presentación.

Zaragoza, 26 de junio de 2017

Dr. Jesús Anzano Lacarte



Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno de Aragón y el Fondo Social Europeo de la Unión Europea (E75)





# Agradecimientos

A Jesús Anzano, por darme la oportunidad de trabajar con el LIBS. A Daniel Paulés, debido a su ayuda en momentos de necesidad. A Mariano Laguna y todo su equipo de investigación, por estar siempre solícitos, por su comprensión y porque, si no fuera por ellos, el trabajo no habría podido salir adelante.

A mis padres, por animarme a coger Química y a seguir cuando dudaba de mí mismo. A mis abuelos, por hacerme sentir orgulloso de mi elección. A mi pareja, por hacerme ver la luz en los momentos más difíciles donde sólo oscuridad veía. A mis amistades, por haber estado a mi lado durante la carrera, y haberme soportado.



# Índice

Abstract.....	9
Resumen .....	11
1. Introducción.....	13
1.1 Láser.....	13
1.1.1 Fundamentos del láser.....	13
1.1.2 Mecanismos del láser .....	16
1.2 LIBS.....	16
1.2.1 El LIBS como técnica analítica .....	17
1.2.2 Generación del plasma .....	18
1.2.3 Instrumentación.....	20
1.2.4 Aplicaciones del LIBS.....	20
1.3 Lantánidos.....	21
1.4 Objetivos .....	24
1.5 Divulgación y comunicación.....	25
2. Experimental .....	25
2.1 Instrumentación.....	25
2.2 Muestras y reactivos.....	26
2.2.1 Reactivos .....	26
2.2.2 Muestra.....	26
2.3 Herramientas Informáticas .....	27
2.4 Procedimiento.....	27
2.4.1 Preparación muestras y patrones .....	27
2.4.2 Identificación de líneas espectrales.....	29
2.4.3 Estudios cualitativos con atmósfera de argón .....	29
2.4.4 Análisis cuantitativo .....	30
2.4.4 Estudios de patrones en pastillas y polvo.....	29
2.4.5 Estudio de interferencias .....	29
3. Resultados y discusión .....	30
3.1 Identificación de líneas espectrales .....	30
3.2 Ensayos cualitativos con atmósfera de Argón .....	31
3.3 Estudios en patrones en pastillas y polvo.....	32
3.4 Estudio de interferencias .....	33
3.5 Cuantificación de la muestra proporcionada.....	34
4. Conclusiones .....	35
5.Bibliografía .....	36



# Resumen

La espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS) es una técnica analítica que ha demostrado su capacidad cuantitativa aplicada a elementos tan escasos en la naturaleza como los lantánidos. Asimismo, la poca incidencia de la conformación de la matriz en la medida analítica implica la posibilidad de aprovechamiento de la técnica para aquellas muestras más difíciles de analizar, constituyendo un ejemplo representativo las matrices porosas. Así, en el marco de una colaboración interdepartamental enfocada al estudio del magnetismo del europio, el potencial del LIBS para el análisis cuantitativo y cualitativo es importante.

Este trabajo propone la utilización de esta técnica específicamente para el análisis cuantitativo de europio en complejos de coordinación insertados en una matriz porosa basada en sílice, acompañados de un entorno de un compuesto similar con Lantano como elemento central. Previamente, se realizan una serie de estudios de comparación con tal de obtener las condiciones adecuadas para que las medidas sean efectuadas de la mejor manera posible.



# Abstract

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is an analytical technique which has demonstrated its quantitative ability applied to elements that are not commonly found in nature, such as lanthanides. As well, the low incidence of the matrix conformation in the analytical measures implies the possibility of use of the technique for those samples that cannot be analyzed easily, being porous matrices a representative example. Thus, within the framework of an interdepartmental collaboration focused on the study of the magnetic properties of europium, LIBS has got an important potential on qualitative and quantitative analysis.

This project proposes the use of LIBS specifically for the quantitative analysis of Europium in coordination complexes inserted in a silica-based porous matrix, along with a similar compound with Lanthanum as the central atom in its surroundings. A series of comparison studies are carried out in the first place in order to obtain the adequate conditions to effect the measures in the best possible way.



# 1. Introducción

## 1.1 Láser

El Láser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) es un dispositivo de amplificación de luz por medio de una emisión estimulada de radiación. La emisión estimulada fue propuesta en 1917 por Albert Einstein, sirviendo como base a posteriores desarrollos teóricos, tales como la emisión inducida o el bombeo óptico, que posibilitaron la amplificación de radiación de diferentes longitudes de onda. El primer desarrollo experimental correspondió a la radiación de microondas (Máser). Utilizando las bases propuestas por Weber en 1951, Townes desarrolló el primer Máser dos años después, no siendo hasta 1954 cuando Basov y Prokhorov consiguieron la emisión de la radiación en forma de onda continua.<sup>1</sup>

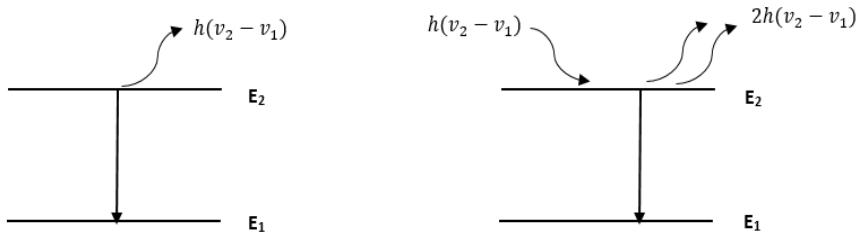
Posteriormente, la investigación se centró en conseguir la emisión estimulada de luz ultravioleta, visible e infrarroja. Las bases teóricas fueron desarrolladas independientemente y en el mismo periodo por Fabrikant en la Unión Soviética y por Scharlow y Townes en Estados Unidos. Estos últimos publican los resultados de su investigación en 1958,<sup>2</sup> patentando un sistema de generación del Láser dos años después.<sup>3</sup> El primer láser totalmente funcional no fue desarrollado hasta 1960, cuando Maiman consigue un instrumento que utiliza una piedra de rubí como su fuente de emisión estimulada.<sup>4</sup> A partir de ahí, se emplearon otra serie de materiales como fuente, entre los que se encuentran sólidos dopados con lantánidos,<sup>5</sup> gases,<sup>6</sup> colorantes<sup>7</sup> y excímeros.<sup>8</sup>

### 1.1.1 Fundamentos del láser

Según la mecánica cuántica, cuando la luz interacciona con la materia, se puede producir una promoción de los electrones desde un nivel de energía (fundamental,  $E_1$ ) a otro de energía mayor (excitado,  $E_2$ ), siempre que la energía del fotón incidente sea igual a la diferencia de energías entre los niveles excitado y fundamental. Este fenómeno se denomina absorción. Asimismo, el proceso inverso, en el cual un electrón pasa de un nivel excitado a uno fundamental, se denomina emisión. En este proceso se despidie un fotón cuya energía equivale a la diferencia de energías de estos niveles.

Sin embargo, el láser no hace uso de estas interacciones tradicionales entre luz y materia, generándose del haz láser por medio de otro fenómeno, la emisión estimulada. En la emisión estimulada se propone que, cuando un fotón de una energía  $h\nu$  determinada interacciona con un electrón excitado en presencia de un campo electromagnético, se produce una transición electrónica del nivel  $E_2$  al nivel  $E_1$ , con la consiguiente emisión del fotón incidente y de otro más, procedente de la emisión propiamente dicha, con igual valor de energía que el incidente. Es decir, por cada fotón incidente de energía  $h\nu$ , se emiten dos fotones de energía  $h\nu$ .<sup>9</sup> Una explicación gráfica de este proceso, comparándolo con el proceso de emisión entendido tradicionalmente, se recoge en la Figura 1.

**Figura 1.** Fenómenos de emisión (izquierda) y emisión estimulada (derecha)



Así, por medio de este fenómeno, después de una serie de  $n$  emisiones estimuladas, tiene lugar la emisión de un número  $2^n$  de fotones que generarían el haz láser. A continuación, se presentan las características del láser:

**Coherencia:** La onda electromagnética que forma el haz está compuesta por fotones que se emiten de manera idéntica al anterior, con la misma energía. Así, la fase del haz no cambia a lo largo del espacio o del tiempo (al contrario que otros procesos de emisión de luz).

**Direccionalidad:** Todos los fotones son emitidos en una misma dirección, según el funcionamiento de la cavidad interna del láser.

**Monocromaticidad:** Al tener la misma energía todos los fotones que se emiten, tienen la misma frecuencia, y por tanto la misma longitud de onda, al contrario que la luz blanca.

**Potencia:** Al poder presentarse en modo de onda continua o de pulsos de corta duración, hay diferentes formas de expresar la relación energía/tiempo.

No obstante, la emisión de fotones con estas características no se produce naturalmente. La ecuación de Boltzmann, enunciada y explicada en la Ecuación 1, es una herramienta que permite el cálculo de la población de los niveles y la predicción de la posibilidad de generación del haz láser.<sup>10</sup>

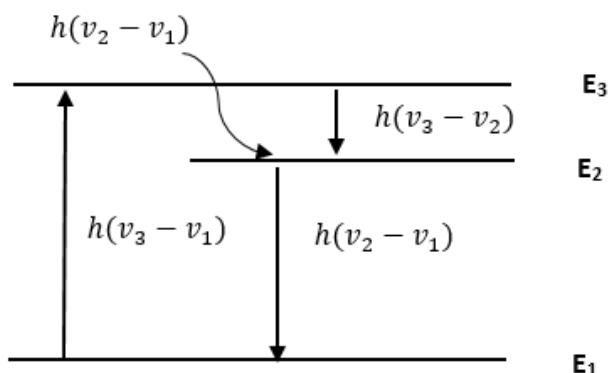
**Ecuación 1.** Ecuación de Boltzmann, (donde  $N_a$  es la población en cada nivel energético,  $h$  la constante de Planck,  $(v_2 - v_1)$  es la diferencia entre las frecuencias del primer y segundo nivel,  $K$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta).

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{h(v_2-v_1)}{KT}}$$

- Si el cociente  $\frac{N_2}{N_1}$  es menor que 1, nos encontramos en la situación habitual. Con la incidencia de un fotón cuya energía sea  $h(v_2 - v_1)$ , se produce la promoción de un electrón del estado fundamental al excitado, lo que se conoce como absorción. Por tanto, con una mayor población en el nivel  $E_1$ , no se puede dar lugar a un haz láser.
- Si el cociente  $\frac{N_2}{N_1}$  es mayor que 1, nos encontramos en una situación en la cual la emisión estimulada puede tener lugar. Con la incidencia de un fotón cuya energía sea  $h(v_2 - v_1)$ , se produce la emisión de dos fotones de esa misma energía: el incidente y otro que se emite al pasar el electrón del nivel excitado al fundamental. Por tanto, con una mayor población en el nivel  $E_2$ , es posible la producción de un haz láser. Sin embargo, esta situación no es normal debido a su inestabilidad, y ha de inducirse.

Para conseguir esta segunda situación ( $\frac{N_2}{N_1} > 1$ , única situación en la que es posible la generación del láser) se produce una inversión de población, cosa que sólo se puede conseguir mediante un mecanismo artificial. Es posible esta inversión por medio de un bombeo óptico de electrones energéticos al material generador (también llamado medio activo) y el posterior mantenimiento de esta situación por medio de la actuación de un agente externo. Así, con la inversión de población, pasamos de hablar de las transiciones energéticas en dos niveles a un láser que emplea un sistema de varios niveles, con la introducción de un tercer nivel.<sup>9</sup>

**Figura 2.** Bombeo óptico

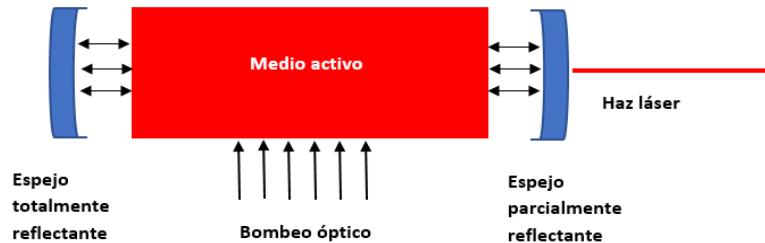


En la Figura 2, recogida sobre estas líneas, se puede observar como el bombeo óptico produce una mayor población en el nivel  $E_2$ . Al aplicarse el bombeo, los electrones pasan del nivel  $E_1$  al  $E_3$  rápidamente. Este nivel  $E_3$ , que ha sido introducido ahora por medio del bombeo, es el nivel de mayor energía de los tres, y el tiempo de residencia de los electrones allí es muy pequeño, ya que rápidamente pasan al nivel  $E_2$ , siendo una emisión de características no radiativas. La transición al nivel  $E_1$  es mucho más lenta, sucediendo cuando se produce la incidencia de un fotón de energía  $h(v_2 - v_1)$ . Así, conseguimos la emisión estimulada que da lugar a un haz láser.

### 1.1.2 Mecanismos del láser

Los elementos necesarios para que se produzca la emisión del haz de láser se encuentran en la llamada cavidad resonante del mismo, dispuestos de la manera mostrada en la Figura 3:

**Figura 3.** Componentes de un láser



El bombeo es la estimulación, de los átomos del medio activo por medio de diversos métodos posibles. El medio activo del láser es un material, generalmente de naturaleza semiconductora, en el cual, al recibir fotones, se produce el fenómeno ya anunciado de la emisión estimulada, y el encadenamiento de fenómenos que desembocan la creación de una radiación electromagnética, el haz láser. Así pues, se entiende que se considere al medio activo la pieza más importante de la cavidad, debido a que, entre la gran variedad de medios posibles, su elección determinará diversas características del haz como la longitud de onda o su energía, lo cual determina su rango óptimo de aplicaciones. Es posible encontrar medios activos sólidos (rubí, Nd-Yag), excímeros (halogenuros de gases nobles, como el KrF), colorantes, gases (neón, nitrógeno, CO<sub>2</sub>) o químicos (compuestos como el fluoruro de hidrógeno).

La necesidad de la continencia de la radiación electromagnética resultante y de su posterior focalización en forma de haz, se consigue por medio de la ubicación de dos espejos en los extremos de las cavidades. Ambos presentan características reflectantes: uno de ellos de reflectancia total y el otro parcial<sup>9</sup>. De esta forma, se puede conseguir un efecto de retroalimentación en muy poco tiempo, que genere un haz con las características propias y deseadas de un láser.

## 1.2 LIBS

La técnica LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) es un tipo de Espectroscopía de Emisión Atómica (AES) que emplea como fuente de emisión de luz la excitación de los átomos presentes en un gas ionizado, el plasma, creado por la incidencia del haz láser sobre la superficie de un material en estado sólido, gaseoso o líquido, siendo también aplicable la técnica sobre material particulado. Esta luz emitida es recogida posteriormente por fibra óptica durante un tiempo determinado, siendo esa misma fibra la que transmite la luz por medio de reflexiones a un espectrógrafo, que separa esa luz en función de su longitud de onda, ya que la luz emitida desde el plasma no posee características de monocromaticidad, como es lo habitual en las técnicas de AES.<sup>11</sup>

El principio analítico de esta técnica, como en todas las AES, estriba en que, en su excitación, los átomos, iones, y moléculas emiten luz en unas longitudes de onda características. Esto posibilita que, por medio de la recolección de la luz emitida y de una comparación de las líneas registradas con mayor intensidad con una base de datos y un estudio previo de la composición de la muestra, se pueda llevar a cabo una identificación de las líneas que permita una aproximación cualitativa a esta. Asimismo, como las líneas características propias de cada elemento tienen una intensidad relativa determinada, se pueden realizar una serie de patrones de concentración conocida, cuya intensidad en determinadas longitudes de onda se puede modelizar a una ecuación que, al interpolar el valor de intensidad de nuestra muestra, nos pueda proporcionar información cuantitativa sobre ella.

### 1.2.1 El LIBS como técnica analítica

En lo respectivo a las prestaciones del LIBS como técnica analítica, esta tiene una serie de ventajas intrínsecas a su utilización que la hacen destacar frente al resto de las AES y de otras técnicas analíticas:<sup>11</sup>

- Permite una detección simultánea multielemental, y gracias a ella se pueden analizar todos los elementos existentes. En este caso, es necesaria solamente la excitación y posterior registro en un rango, no el fijar el registro de intensidad a una longitud de onda determinada, como sí que ocurre con muchas otras técnicas de esta naturaleza. Además, hay elementos, como halógenos, que no tienen sensibilidad suficiente en otras técnicas de AES que no sean LIBS.
- Simplicidad del análisis e inmediatez de los resultados, lo que posibilita un mayor acceso a la información cuantitativa o cualitativa en las áreas científico-técnicas que lo necesiten, al no tener que estar realizado por un laboratorio u operario especializado.
- No es necesaria preparación de muestra, ya que se ha demostrado su efectividad sobre muestras en distintos estados de agregación de la materia.
- Posibilidad de análisis *in situ* y de teleanálisis.
- No son necesarias unas características especiales para que el plasma se produzca, lo que posibilita que el análisis se pueda realizar más fácilmente y adaptar a una mayor variedad de escenarios que otras técnicas relacionadas.

Sin embargo, esta técnica lleva consigo una serie de desventajas que son importantes a la hora de emplear esta técnica, y que han de tenerse en cuenta en el análisis:

- La nula preparación de muestra implica la dificultad de lograr que ésta presente una homogeneidad óptima, incluyendo así las irregularidades que pueden existir en el área que el disparo se efectúe (de 1 mm máximo de diámetro). A esto se suma que, en ciertas muestras, la composición de la superficie, donde el plasma, nuestra fuente de información, se genera, no sea la misma que la del interior de la muestra, dando lugar a un análisis erróneo.
- Gran importancia del efecto matriz, teniendo que tener en cuenta no sólo la composición de ella, si no la de la propia especie molecular en la cual los elementos buscados se encuentran. Aparte, con el escaso conocimiento que se posee de las condiciones del plasma, no es posible la correcta identificación de estos efectos antes de que sucedan.
- Poca sensibilidad y baja reproducibilidad del método.
- Posibilidad de interferencia de líneas espectrales no deseadas, al recibir información

sobre la totalidad de los elementos.

- Necesaria una formación mínima de seguridad por parte del operador del sistema, ya que el empleo del láser entraña riesgo para la salud ocular, entre otras.

### 1.2.2. Generación del plasma

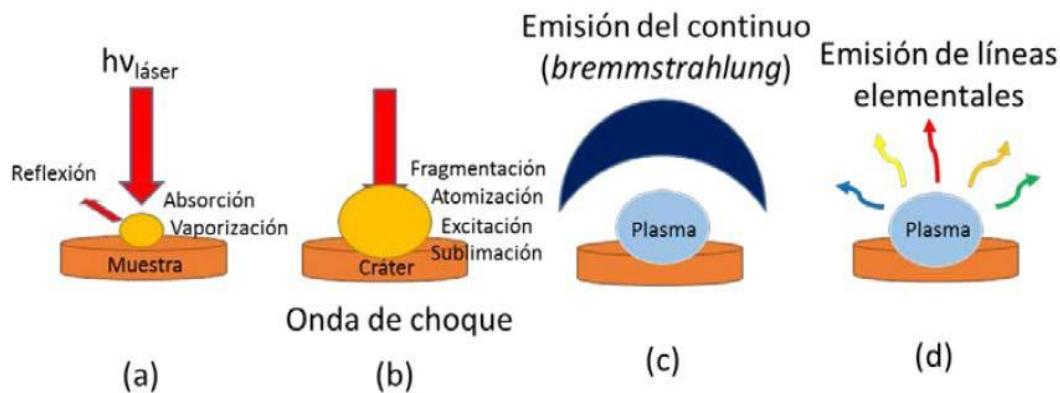
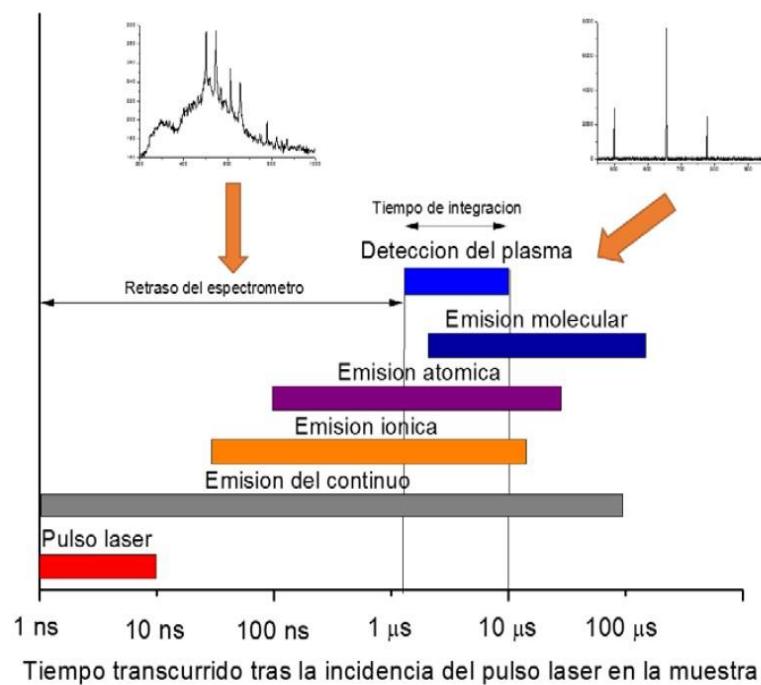
En la técnica LIBS, la generación del plasma es el paso más importante, debido a que en él van a ocurrir las excitaciones que emitirán la luz que será posteriormente registrada. El plasma es generado cuando un haz láser, focalizado y pulsado, incide sobre la superficie de la muestra. Parte de esta energía quedará absorbida por la superficie de la muestra, y otra parte provocará la ruptura dieléctrica de la superficie, calentando el material, fusionándolo, vaporizándolo y finalmente, atomizándolo, siendo estos átomos los que interaccionan con el haz láser, siendo excitados y emitiendo la radiación electromagnética que luego será cuantificada.

En la ruptura dieléctrica, se pueden diferenciar dos etapas que se suceden de manera consecutiva. En primer lugar, se produce la ruptura en cascada, generándose unos pocos electrones que servirán como receptores iniciales de la energía, y, por ende, como iniciadores en la generación del plasma. Posteriormente, se produce la ionización multifotónica, que ocurre en avalancha y se caracteriza por una expansión del plasma generado en la etapa anterior de manera no isotrópica. Esto significa que la velocidad de expansión del plasma no es homogénea y, por tanto, se produce un plasma en forma de pluma. Esta propagación y posterior expansión se puede explicar bajo diversos modelos que predicen de manera diferente la opacidad y transferencia de energía a la atmósfera por medio del plasma.

La expansión del plasma que se produce evita que toda la energía láser alcance de forma efectiva la superficie del material, produciéndose apantallamiento. Este apantallamiento provoca un plasma más energético, con líneas de emisión más intensas que serán más aprovechables para el posterior análisis. Después de esa expansión, el plasma se enfriá rápidamente, llevando consigo un decaimiento. Los iones generados en el gas se recombinan bien hacia sus formas neutras o hacia otras especies moleculares más complicadas. Cabe mencionar también que al inicio de la generación del plasma los electrones que se ven frenados ante la presencia de campos magnéticos emiten luz. Este fenómeno se denomina *Bremsstrahlung* (radiación de frenado), y junto con una emisión continua de recombinación existente, provocan una emisión muy intensa de luz que impide una correcta lectura de las líneas espectrales y que decaen al cabo de cientos de microsegundos. Esto implica que haya un tiempo crítico para el inicio de la medición, ya que antes de ese tiempo, la lectura de la radiación emitida no se puede realizar en condiciones óptimas.<sup>12</sup> La evolución del plasma, aquí explicada, se muestra esquemáticamente en la Figura 4:

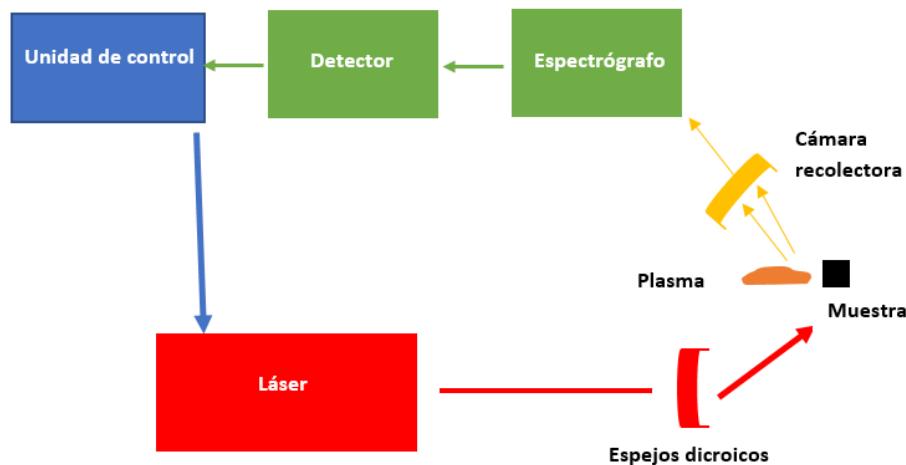
**Figura 4.** Esquema de la interacción láser-muestra en una técnica LIBS.<sup>13</sup>

**(A:** Incidencia del haz láser en la muestra, reflexión y absorción de radiación. **B:** Ruptura dieléctrica de la muestra a analizar y generación del plasma. **C:** Brehmmstrahlung, durante los primeros momentos de emisión de luz por parte del plasma generado. **D:** Emisión de líneas elementales por parte de las especies atómicas, moleculares e iónicas presentes en el plasma.)

**Figura 5.** Evolución temporal de las emisiones de luz provenientes de un plasma en LIBS.<sup>13</sup>

### 1.2.3. Instrumentación

**Figura 6:** Instrumentación del LIBS



Tal y como se indica en la Figura 6, un sistema LIBS consta de las siguientes partes:<sup>12</sup>

*Generación del haz y transporte hasta la muestra:* Se compone de un láser, que emite un haz intenso y focalizado, de una longitud de onda determinada que será la adecuada para poder realizar la excitación de los átomos del plasma con las características deseadas. Además, existe un sistema de guiado por medio de espejos dicroicos y lentes, conducen el haz y lo focalizan en el objetivo.

*Generación del plasma y recolección de la luz emitida:* El haz incide sobre la muestra, se genera el gas ionizado y se emite luz que se recoge en una cámara recolectora.

*Resolución espectral y detección:* La luz recolectada se lleva a un método de resolución espectral. Normalmente suelen ser o bien monocromadores, o bien espectrógrafos de tipo Czerny-Turner o los Echelle, considerados los más avanzados y con mejor resolución espectral hasta el momento. Después, esa luz incidente recogida se detecta por medio de fotodiodos.

*Traslación de la señal registrada a una terminal:* que también sirve para accionar el láser.

#### 1.2.4. Aplicaciones del LIBS

Debido a su gran versatilidad y sus características de análisis simultáneo multielemental, la técnica LIBS es empleada para un número creciente de aplicaciones, entre las cuales, se encuentran principalmente:

*Exploración espacial:* El vehículo de exploración espacial Curiosity, ideado y lanzado por la NASA en 2011, monta un módulo (ChemCam) con un sistema LIBS integrado. El ChemCam

puede realizar disparos a rocas de la superficie de Marte hasta 7 metros de distancia, y es capaz de realizar la lectura de 6144 diferentes longitudes de onda. Este sistema reporta los datos del análisis a la NASA junto con una imagen, vía microscópico, de los lugares de los impactos de el haz láser para el análisis.

*Paleontología:* El uso de LIBS es muy extendido en el material de origen paleontológico y en arqueología debido no sólo a que permite el estudio de la composición original de las muestras a analizar, sino que también es una potente herramienta para el estudio de las modificaciones temporales (biológicas y químicas) que las muestras han experimentado.<sup>14-15</sup>

*Aplicaciones biomédicas:* En el campo de la medicina, la citología (estudio de parámetros de cada célula de un tejido determinado analizados de manera consecutiva) constituye el principal uso que se le da a esta técnica. Sin embargo, se ha demostrado sobradamente que el LIBS puede proporcionar información sobre elementos con influencia directa (como Ca y Mg), y que funcionan como indicadores cancerígenos.<sup>16</sup>

*Seguridad alimentaria:* Aunque las técnicas analíticas mayoritarias para el control de calidad de los alimentos son otras, el LIBS es utilizado ampliamente en este sentido, sobre todo tipo de muestras en estado sólido,<sup>17</sup> líquidos,<sup>18</sup> o aerosoles.<sup>19</sup>

*Aplicaciones industriales:* La rapidez con la cual se efectúa un análisis por medio del LIBS implica una gran capacidad de esta técnica para poder ser integrada en procesos industriales variados como parte de un control de calidad o como un paso del propio proceso. Así, es posible encontrar la ablación láser aplicada al control de la composición de acero fundido,<sup>20</sup> o de materiales vítreos.<sup>21</sup> Su uso también es importante en plantas de tratamiento de plásticos, debido a la separación que puede hacer de los residuos según su composición.<sup>22</sup>

*Análisis de matrices porosas:* El LIBS también presenta una buena respuesta en el caso de que las muestras a analizar se encuentren en una matriz con características porosas, debido a que la conformación espacial de la matriz no influiría en la señal. Tenidos en cuenta los correspondientes factores, se puede realizar un análisis robusto de lo presente en los poros de estas matrices. Así, es posible aplicarlo sobre zeolitas sintéticas<sup>23</sup> o ser aplicado a escala menor sobre rocas.<sup>24</sup> También ha sido utilizado para el estudio del tamaño del poro.<sup>25</sup>

### 1.3 Lantánidos

Los lantánidos (que también reciben el nombre de tierras raras) son unos elementos ubicados en el bloque f de la Tabla Periódica. Fueron descubiertos, en su mayoría en los siglos XIX y principios del XX y, a pesar de que hay características que pueden ser muy diferentes en cada uno de los 14 elementos que los componen, sí que se pueden mencionar ciertas propiedades comunes:<sup>26</sup>

- Rango muy grande de números de coordinación, que comúnmente tienden a ser mayores que 6. Las geometrías de los compuestos son determinadas principalmente, al tener números de coordinación grandes, por el impedimento estérico de los ligandos en vez del efecto

del campo cristalino. Asimismo, estos compuestos suelen tener una naturaleza muy lábil.

- El estado de oxidación normal en disolución acuosa es +3 en todos ellos.
- Ninguno de ellos es de naturaleza artificial, y se pueden encontrar de manera natural en la Tierra (normalmente en menas en forma de óxidos y fosfatos) y en el sistema solar.
- Suelen tener tendencia a formar complejos con ligandos muy electronegativos.
- Su hidratación ocurre con facilidad debido a la alta energía de hidratación de los iones, sembrando incertidumbre sobre su número de coordinación real.

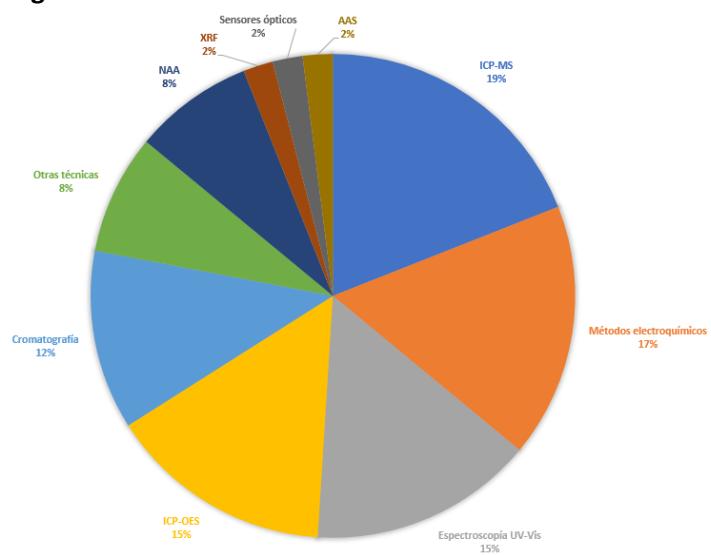
El elemento que es estudiado en este trabajo es el europio. Fue descubierto en el año 1901 por E.A. Demarcay. Aparece de manera natural en la corteza terrestre, en 2.1 ppms, en minerales como la bastanita, monazita o xenotima. Para su purificación el método que se suele emplear es la electrólisis de sus sales. Posee dos isótopos naturales ( $^{151}\text{Eu}$  y  $^{153}\text{Eu}$ ), de los cuales es mayoritario el más pesado, y su momento magnético es cero. Es considerado el lantánido con mayor poder de reactividad debido a su mayor radio metálico: suele formar halogenuros o compuestos con diversos calcógenos (óxidos, sulfuros...), siendo usualmente encontrado en forma trivalente, mientras que en complejos y en compuestos organometálicos puede encontrarse con estado de oxidación divalente. Su ión  $\text{Eu}^{III}$  es incoloro en disolución acuosa.<sup>27</sup> El Eu también presenta luminiscencia, y por esta razón es utilizado en sensores analíticos, televisiones de tubo y plasma, medidas para asegurar la autenticidad billetes de Euro y los propios láseres, como dopante.

Los problemas medioambientales y toxicológicos que generan la presencia de los lantánidos constituyen las principales razones por las cuales se llevan a cabo la caracterización de estos elementos. Sin embargo, esta caracterización se encuentra con varias trabas para poder realizarse de manera similar a los demás elementos: la escasez de estos implica que la búsqueda tiene que realizarse a niveles de concentración muy pequeños, bien porque se presenta en ese rango de manera natural o bien porque las cantidades necesarias para que se considere la existencia de la problemática indicada son muy bajas.

Los métodos inicialmente empleados, en general, consistían en valoraciones y rudimentarias medidas de fluorescencia, teniendo como paso previo una separación orgánica.<sup>28</sup> Estos métodos no eran óptimos para su análisis debido a la necesidad de preparación previa y de su baja sensibilidad y selectividad. Por tanto, en las últimas décadas, con la mayor producción industrial de estos elementos, se han desarrollado otros métodos de caracterización para abordar el problema. A finales de la década de los 60, ya se desarrollaron técnicas de HPLC para lantánidos; en la década posterior, el desarrollo se centró en el campo de las técnicas AES basadas en un plasma de acoplamiento inductivo acoplado bien a un Espectrómetro de Masas (ICP-MS) o un espectrofotómetro de Emisión Óptica (ICP-OES), basadas generalmente en el uso de un horno de grafito para la vaporización de muestra. El empleo de estas técnicas mejoró mucho la sensibilidad y selectividad con la cual las caracterizaciones podían ser realizadas.<sup>29</sup> En 1973, por otra parte, Ishizuka empleó el láser por primera vez para la determinación de estos elementos,<sup>30</sup> y, ya en la década de los ochenta, el desarrollo se centró en métodos analíticos basados en la electroquímica. Más recientemente, las nuevas técnicas de caracterización han tenido como protagonistas a algunas con mucha mayor selectividad y sensibilidad, como la

Fluorescencia de rayos X (XRF), el análisis por Activación de Neutrones (NAA) o métodos con microscopía SEM. En la siguiente figura, se pueden observar las técnicas más utilizadas para el análisis de lantánidos en la actualidad:

**Figura 7. Técnicas utilizadas en análisis de lantánidos<sup>29</sup>**



Las técnicas mayoritarias para la caracterización de lantánidos son:

*Técnicas basadas en ICP, acopladas a otras técnicas:* Estas técnicas prácticamente abarcan la posibilidad de cuantificación de todos los elementos, excepto gases nobles, los elementos presentes de manera natural en la atmósfera, y el azufre. Normalmente, estos se encuentran, como ya se ha explicado, a otros instrumentos analíticos. A pesar de lo alto de sus costes de operación y de los instrumentos analíticos propiamente dichos, estas técnicas son capaces de detectar hasta concentraciones del rango de 0,1 ppt, con una linealidad muy alta y una cantidad de muestra ínfima, en el caso de hablar de un ICP-MS, y es por esta razón por la cual su uso se encuentra tan extendido. Se puede observar su aplicación en diversos análisis, como de gadolinio en plantas acuáticas o de samario y europio en plantaciones de trigo,<sup>31</sup> rocas graníticas<sup>32</sup> o incluso en la fabricación de bolígrafos.<sup>33</sup>

*Espectroscopía UV-vis:* Implica la formación de complejos de los lantánidos con ligandos aromáticos, que responden de manera intensa a la luz incidente. Estas técnicas son usadas principalmente con cerio, lantano y neodimio.<sup>29</sup>

*Cromatografía:* Es utilizada comúnmente, pero sus funciones se limitan a servir como paso previo a otra técnica, estando acopladas, como se ha comentado, o pudiendo servir para separar los analitos de una matriz de gran complejidad, sin poseer acople.<sup>34</sup>

*Métodos basados en Rayos X:* El principal es la Espectroscopía de Fluorescencia por Rayos X (XRF), midiéndose la radiación de freno (no deseada en la medida en LIBS)

después de la incidencia de un rayo muy energético sobre la muestra. Así pues, se podría considerar parecida a la ablación láser. Se suele emplear para la caracterización de compuestos con propiedades fotoquímicas (EuBipy nitrate) y muestras paleontológicas.<sup>35</sup>

*Técnicas electroquímicas:* Se emplea el hecho de que los lantánidos tienen un potencial de reducción negativo para la cuantificación por medio de potenciometrías, pudiendo emplearse Electrodos Selectivos de Iones para todos los elementos, o voltamperometrías.<sup>29</sup>

Es posible observar que el LIBS no es una de las técnicas de mayor uso en cuanto a la caracterización de estos elementos, lo cual no impide que, aun así, las ventajas que ésta técnica presenta respecto a rapidez o versatilidad haga que se use en muestras variadas<sup>36</sup> como cenizas de carbón,<sup>37</sup> arenas,<sup>38</sup> matrices vítreas<sup>39</sup> y de manera corriente también sobre disoluciones acuosas de complejos basados en lantánidos.<sup>40</sup>

## 1.4 Objetivos

*Objetivo 1.* Conocer las bases de datos más importantes para la búsqueda bibliográfica de espectroscopía de descomposición inducida por láser, LIBS y su aplicación en la determinación de los lantánidos.

*Objetivo 2.* Utilizar la instrumentación LIBS. Aprender las ventajas e inconvenientes de la técnica LIBS y su metodología de trabajo.

*Objetivo 3.* Optimizar los parámetros instrumentales de mayor importancia para la caracterización de lantánidos en muestras de compuestos de coordinación y matrices porosas mediante LIBS. Se estudia un parámetro correspondiente a la fuente láser: la energía láser, y dos parámetros relacionados con la detección: el tiempo de retraso o delay y el tiempo de integración.

*Objetivo 4.* Estudiar la posibilidad de realizar los análisis en atmósfera de argón para caracterizar lantánidos

*Objetivo 5.* Identificar las líneas de emisión de lantánidos utilizando la base de datos del NIST.

*Objetivo 6.* Poner a punto la metodología de curva de calibrado para las futuras determinaciones de lantánidos en compuestos de coordinación y matrices porosas.

*Objetivo 7.* Conocer y aplicar la normativa de seguridad láser para el trabajo que se va a realizar en el laboratorio.

## 1.5 Divulgación y comunicación

Durante la realización del TFG, se ha tenido la oportunidad de colaboración en una comunicación en el congreso Metals and Water, presente en los anexos.<sup>41</sup>

# 2. Experimental

## 2.1 Instrumentación

Se utiliza un sistema  $\mu$ -LIBS, cuya disposición real se adjunta en la Figura 8. Este se compone de partes diferenciadas con un equipamiento característico cada una.

En lo que respecta a la generación del haz láser y la conducción de la luz hacia la muestra, hay dos partes fácilmente diferenciables:

- Para la generación del haz, se dispone de un láser de estado sólido, de Nd:Yag concretamente. Es el modelo Ultra CFR de Quantel, que posee una energía máxima de 50 mJ por pulso a 1064 nm, con un ancho de pulso de 8 ns de duración.

- Para la transmisión de la radiación en forma de haz láser a la muestra, se utiliza una lente, situada a una distancia de aproximadamente 70 mm del plano focal, de 150 mm de longitud focal, concentrando el haz láser en un punto de contacto sobre la muestra de aproximadamente 1 mm de diámetro.

Lo relativo a la recolección de la luz emitida por el plasma y su posterior tratamiento implica la existencia de los siguientes equipos:

- La fibra óptica que recoge la luz emitida por la excitación de los átomos presentes en el plasma (QBIF600-UV-VIS, de fibra 600um, Premio bifurcada, UV/VIS, 2m, ATO). Está conectada, en su extremo, a un espectrómetro.

- El espectrómetro, que es el constituyente del sistema de detección. Es un LIBS2500 de Ocean Optics, provisto de una CCD como detector, y que incorpora dos canales. El primer canal (de 200 a 400 nm), tiene un detector DET2B-UV ILX-511B; el segundo canal (de 350 a 800 nm), tiene un detector DET2B-VIS-511B ILX. Ambos poseen una anchura de rendija de 10 micras.

También conviene indicar que el disparo se produce en el interior de una cámara de muestras que incluye al láser y la fibra óptica, protegiendo al operador de los peligros de la emisión de luz del plasma generado.

## 2.2 Muestras y reactivos

### 2.2.1 Reactivos

Se han usado los siguientes reactivos para la elaboración de patrones:

*Sílice cromatográfica ( $SiO_2$ ), de Acros Organic, 0,035-0,070 mm, 60 A. Peso molecular de 60,08 g/mol.*

*Óxido de Europio ( $Eu_2O_3$ ), de Sigma-Aldrich, con un 99,999% de pureza, proporcionado por el grupo de investigación de Química Inorgánica Aplicada del ISQCH (Instituto de Síntesis Química y Catálisis Heterogénea).*

*La( $NO_3$ )<sub>3</sub>(terpy) $H_2O$ , proporcionado por el grupo de investigación de Química Inorgánica Aplicada, y del cual se poseía una cantidad muy limitada.*

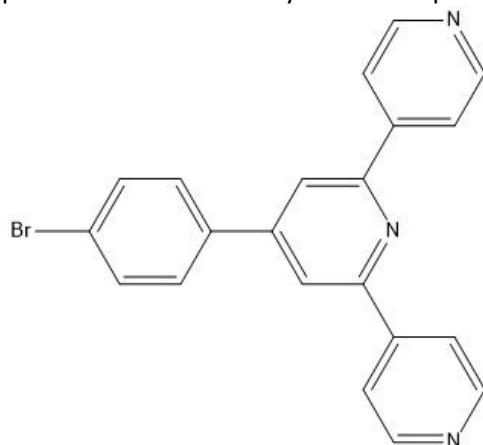
*Eu( $NO_3$ )<sub>3</sub>(terpy) $H_2O$ , proporcionado por el grupo de investigación de Química Inorgánica Aplicada*

*Nitrato de europio, La( $NO_3$ )<sub>3</sub>. $6H_2O$ : proporcionado por el grupo de investigación de Química Inorgánica Aplicada.*

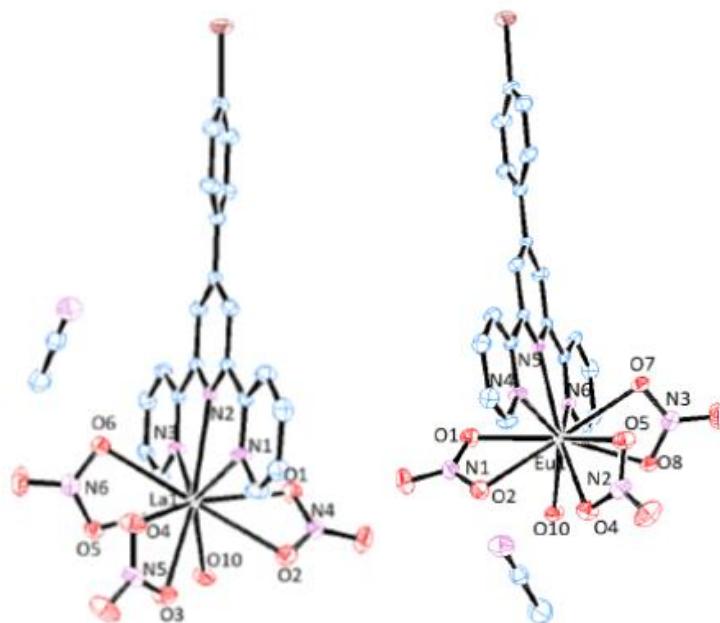
### 2.2.2 Muestra

La muestra fue proporcionada por el grupo de investigación de Química Inorgánica Aplicada y está constituida por una mezcla de los compuestos de lantano y europio previamente mencionados (y usados también para los patrones) en una relación de presencia de lantano 10 veces superior a la de Europio. El equipo que realizó la síntesis calcula que el porcentaje de Eu en masa es de alrededor del 1%. Estos compuestos se encuentran en una matriz porosa basada en Sílice. Tanto aquí como en los patrones, el ligando terpy (terpiridina) que se presenta, está modificado tal y como aparece en la Figura 9. En la Figura 10, se adjunta la conformación de los compuestos de Lantano y Europio que componen la muestra.

**Figura 8.** Ligando terpy presente en la muestra y en los compuestos base de los patrones



**Figura 9.** Conformación tridimensional de los compuestos de lanano (izquierda) y europio (derecha)



Es necesario indicar la escasa cantidad de muestra proporcionada, lo cual podría tener un efecto directo sobre el análisis cuantitativo.

## 2.3 Herramientas informáticas

El software usado ha sido:

- *Excel 2016*, de Microsoft.
- *OriginPro 8*, de Origin Labs
- *OOILIBS*, de Ocean Optics

La herramienta en línea más utilizada ha sido la base de datos de Líneas Atómicas Espectrales del National Institute of Standards and Technology (NIST).

## 2.4 Procedimiento

### 2.4.1 Preparación muestras y patrones

Se han llevado a cabo el pesaje de tres series de patrones basadas en una matriz de sílice con compuestos de europio, enfocado para el análisis cuantitativo posterior de la muestra. Se pueden presentar en forma de polvo depositado o pastillas de polvo compactado (pellets). Después del pesaje se mezclan los compuestos, reduciéndose a la vez el tamaño de partícula, mediante un mortero. En el caso de que se deseen pastillas, el patrón ha de ser sometido a un prensado de  $10^5$  N, durante tres minutos.

*Serie A:* Se pesa con exactitud hasta la diezmilésima de gramo, una cantidad de entre 0,0014 - 0,0125 g de óxido de europio, para la elaboración de ocho patrones. Se acompaña de una cantidad, pesada con exactitud, de entre 0,0805-0,2261g de nitrato de lantano hexahidratado. Posteriormente, se añade la matriz hasta que la suma de los tres datos pueda ser igual a una aproximada total, de entre 0,2-1,0 g. Se realizan pastillas con estos patrones.

*Serie B:* Se pesa con exactitud hasta la diezmilésima de gramo, una cantidad de entre 0,0026 - 0,0284 g de óxido de europio, para la elaboración de cinco patrones. Posteriormente, se añade la matriz hasta que la suma de los tres datos pueda ser igual a una aproximada total, de aproximadamente 0,5 g. Se realiza también una pastilla de concentración media, con una adición de nitrato de lantano hexahidratado de aproximadamente 0,1560 gramos. Se realizan pastillas con estos patrones, que después pasarán por el mortero para ser machacadas y poder disponer de polvos.

*Serie C:* Se pesa con exactitud hasta la diezmilésima de gramo, una cantidad de entre 0,0029 - 0,0096 g del compuesto terpiridínico de europio, para la elaboración de tres patrones. Se acompaña de una cantidad, pesada con exactitud, de 0,0260 g del compuesto terpiridínico de lantano, en el caso de los dos patrones más concentrados, ya que en el caso del tercer patrón, se ha pesado todo lo que quedaba del compuesto basado en lantano, al ser una cantidad limitada. Posteriormente, se añade la matriz hasta que la suma de los tres datos pueda ser igual a una aproximada total, de aproximadamente 0,1 g.. Después, se añade una cantidad de aproximadamente 0,40 g de sílice a patrón más concentrado con tal de presentar un cuarto punto para la calibración. Se realizan deposiciones en forma de polvo con estos patrones.

A continuación, se adjuntan las composiciones reales de los patrones de las tres series:

**Tabla 1.** Contenido de Eu, La y masas totales de la serie A (reales)

Patrón	Eu (%)	La (%)	Masa total (g)
1	0,12	14,99	1,0046
2	0,26	15,21	0,4949
3	0,53	15,42	0,2430
4	0,82	14,99	0,1996
5	1,00	14,92	0,1994
6	1,94	18,52	0,2000
7	3,01	20,80	0,1983
8	5,97	14,28	0,1809

**Tabla 2.** Contenido de Eu y masas totales de la serie B (reales)

Patrón	Eu (%)	Masa total (g)
1	0,22	0,5066
2	0,45	0,5478
3	0,83	0,5014
4	1,55	0,5038
5	2,45	0,5004

**Tabla 3.** Contenido de Eu, La y masas totales de serie C (reales)

Patrón	La (%)	Eu (%)	Masa total (g)
1	4,97	1,97	0,0995
2	5,02	1,05	0,1008
3	0,92	0,60	0,1011
4	0,64	0,25	0,4006

#### 2.4.2 Identificación de líneas espectrales

Usando los patrones de la serie A, se han buscado las líneas espectrales más intensas del europio, mediante la base de datos de líneas atómicas espectrales del NIST. Se estudia la intensidad de los picos en las líneas óptimas recogidas, ajustándose los datos a una recta, con un coeficiente de regresión determinado. Este dato, junto con otros como la pendiente o la ordenada en el origen, permite discernir las líneas de emisión según el interés analítico de estas.

#### 2.4.3 Estudios cualitativos con atmósfera de argón

Usándose el patrón número 4 de la serie A y el patrón número 3 de la serie B, debido a que la concentración de europio en ellos dos es prácticamente idéntica, se comparan la forma e intensidad de la señal de las líneas de emisión calificadas de interés analítico. Estos dos patrones fueron disparados sobre pastillas: el de la serie A en una atmósfera de argón y el de la serie B en una atmósfera de aire, siendo este el punto de comparación de ambos.

#### 2.4.4 Estudios de patrones en pastillas y polvo

Usándose los patrones de la serie B, se toman datos de la intensidad de las líneas de emisión de mayor interés analítico en pastillas y en polvos. Después, estos datos son ajustados a una recta, y se toma el valor del coeficiente de regresión para poder observar qué forma de presentación de los patrones tiene mejor comportamiento lineal.

#### 2.4.5 Estudio de interferencias

Se usan dos patrones de la serie B, de aproximadamente 0.8% de Europio. En su matriz basada en sílice, uno de ellos tiene presente en ella el compuesto terpiridínico de lantano, constituyendo este aproximadamente el 10% de la muestra. Se comparan la intensidad y forma de las señales de las líneas atómicas con mayor interés analítico para pastillas y para polvos.

## 2.4.6 Análisis Cuantitativo

Se usan los patrones de la serie C, en las condiciones más óptimas indicadas en los estudios comparativos, o en las que las características de la muestra a cuantificar fueren. Se toman los datos de la muestra en todas las líneas calificadas de interés analítico, buscándose el promedio y la incertidumbre asociada a esas medidas.

# 3. Resultados y discusión

## 3.1 Identificación de líneas espectrales

La identificación de las líneas espectrales con características de mayor intensidad y mejor comportamiento respecto al ajuste a una recta se realiza siguiendo las indicaciones del apartado 2.4.2. Se efectúan 50 disparos en cada uno de los patrones de la serie A, para después poder sacar el promedio y la desviación estándar del registro a cada longitud de onda en la cual la medida se ha efectuado.

Para la búsqueda de esas líneas, se recurre a la ya nombrada base de datos del NIST, buscándose las líneas más intensas (10000 como valor de mínima intensidad relativa) de 200 a 430 nanómetros. Esto es debido a que, a partir de 430 nm, el cambio de canales del detector CCD produce un salto muy brusco en la intensidad registrada, generándose una región en la cual cuyas características implican una difícil visualización y posterior empleo de los registros de estas líneas. Según el NIST, las líneas más intensas en esta región son:

**Tabla 4.** Líneas espectrales más intensas del Eu según el NIST, con sus valores de probabilidad de transición y la diferencia de energía entre niveles excitado y fundamental

Longitud de onda (nm)	$A_{ki} (s^{-1} * 10^7)$	$\Delta E$ (eV)
372,4	4,5	3,3275
381,9	12,7	3,2449
390,6	13,7	3,1723
393,0	10,7	3,1534
397,1	8,9	3,1205
412,9	6,8	3,0013
420,4	7,1	2,9476

A continuación, se realiza la recogida de datos de la máxima intensidad en las zonas de los picos correspondiente al promedio de las 50 medidas efectuadas en cada patrón. Después, se realiza un ajuste a una línea base, mediante Origin, que elimine las fluctuaciones de intensidad posibles en la región del espectro en la que se observan los picos. Una vez obtenidos los datos finales, son realizadas una serie de modificaciones que ayudan a un mejor ajuste lineal:

- Eliminación de los puntos correspondientes al patrón de 0,1% de Eu, debido a que en

ninguno de los picos de Eu estudiados, aun siendo estos los más intensos, da una señal suficiente y diferenciada de la línea base.

- Asimismo, teniendo en cuenta el resto de los puntos que han de ajustarse, es posible diferenciar dos zonas a simple vista: una región de los patrones de menor concentración, en los que sería fácil la aplicación de un ajuste siguiendo una ecuación de forma  $y=ax+b$ ; y una segunda región, correspondiente a los patrones de mayor concentración, de pendiente cercana a cero, en forma de meseta. Así, se puede indicar que el óptimo ajuste a los puntos se debería realizar de manera polinómica, pero siendo un estudio previo y teniendo en cuenta que la muestra tendría alrededor de un 1% de europio, se tomará en consideración sólo la primera región, con rango desde 0.25 a 2% de europio.

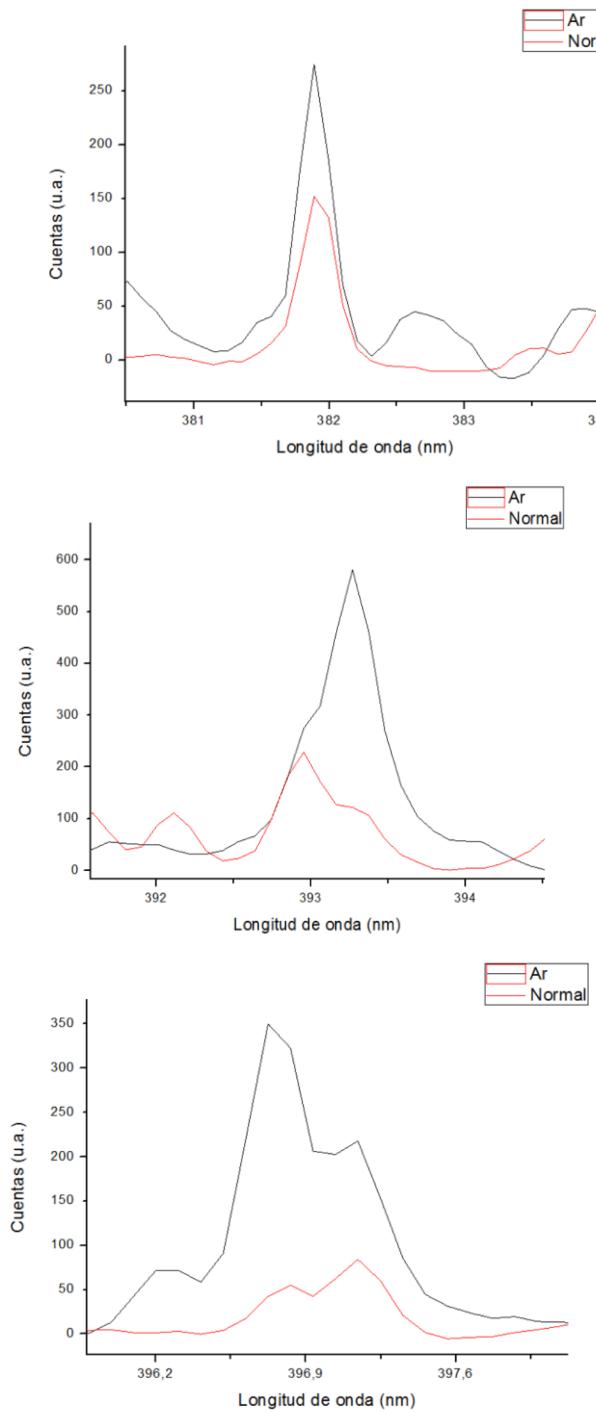
Después de la observación de los datos que los ajustes a las rectas proporcionan y junto con los registros teóricos del NIST, se establece una jerarquía de líneas espectrales respecto a las posibilidades de estudio analítico de ellas. Las de 381,9, 412,9 y 420,4 nm serán principalmente utilizadas, mientras que las de 393 y 397,1 nm tienen un interés analítico secundario. Se decide no utilizar, en ningún caso, las de 372,4 y 390,6 nm, debido a su baja linealidad y prestaciones.

### 3.2 Estudios cualitativos con atmósfera de Argón

Para el estudio de comparación correspondiente, se toman en cuenta las dos pastillas de concentración de europio similar, bajo las indicaciones del apartado 2.4.3, realizándose 50 medidas. La comparación se ha efectuado con los espectros con una sustracción en forma de línea base, con tal de mitigar las posibles fluctuaciones debidas al ruido de fondo.

En la Figura 10 se presentan los resultados obtenidos en atmósfera de argón para las señales de europio a 3 longitudes de onda de interés analítico. En las tres longitudes de onda es posible observar que en atmósfera de argón hay una mayor intensidad de la señal emitida, siendo esta especialmente notable en el caso de la línea de emisión a 381,9 nm.

**Figura 10.** Comparación de las emisiones con y sin Argón. (*En el sentido de las agujas del reloj, se muestran los picos de 393, 397,1 y 381,9 nm*)



### 3.3 Estudios en patrones en pastillas y polvo

Se toman medidas de los patrones de la serie B, incluyendo un patrón compuesto únicamente de sílice cromatográfica y que constituirá el blanco de método. Se realizan primero mediciones con las pastillas que posteriormente serán pulverizadas. Las pastillas se disparan 50 veces, y el polvo, 25. Se aplica una línea base al espectro con tal de eliminar las fluctuaciones de la señal y las variaciones debidas al ruido de fondo. La comparación de los ajustes en los patrones

de pastillas y polvo se presenta en la Tabla 9:

**Tabla 9.** Comparación de pastillas y polvo

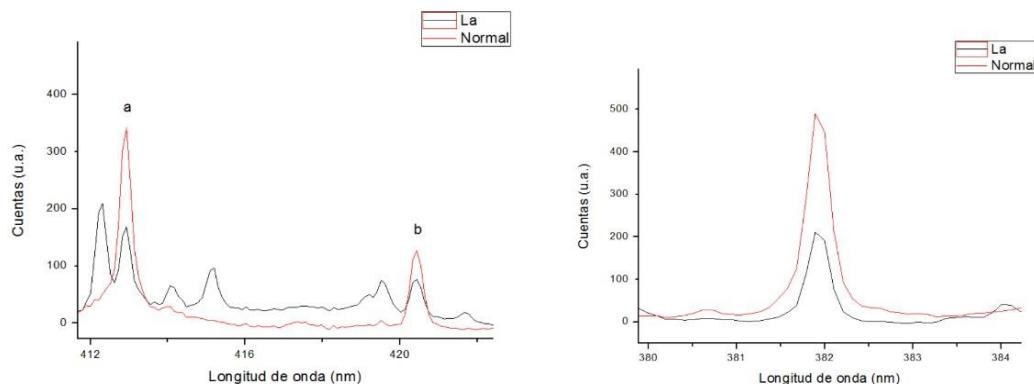
<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Ecuación (pastillas)</b>	<b>r (pastillas)</b>	<b>Ecuación (polvo)</b>	<b>r (polvo)</b>
<b>381,9</b>	$y = 169,2x + 177,3$	0,9328	$y = 222,47x + 210$	0,9611
<b>412,9</b>	$y = 87,349x + 193,14$	0,8565	$y = 134,8x + 183,73$	0,9745
<b>420,4</b>	$y = 53,281x + 57,834$	0,9613	$y = 53,06x + 71,617$	0,9811

Se puede observar que, aunque los coeficientes de regresión sean más cercanos al ajuste total ( $r=1$ ) en el caso del polvo frente a las pastillas, lo cual contradeciría el hecho de que se espera mayor linealidad en las pastillas debido a la menor dispersión de sus partículas. La información analítica que proporciona este estudio implicaría la posibilidad de poder hacer medidas sobre cualquiera de las dos formas de empaquetamiento de los patrones y muestras indistintamente.

### 3.4 Estudio de interferencias

Fueron tomados, tal y como se ha indicado en el apartado 2.4.5, los patrones de la serie B. Se escogen las tres líneas de emisión mejores para el estudio analítico, y se compara su aspecto en dos patrones que tienen un contenido de europio de aproximadamente el 0,8%: uno con Lantano en la matriz y otro con su matriz compuesta únicamente de sílice.

**Figura 11.** Comparación de emisión atómica con matriz con lantano y sin ella. (A la izquierda, líneas a partir de 400 nm -siendo a el pico de 412,9 nm y b el de 420,4 nm; a la derecha 381,9 nm)



Se observa en la Figura 11, que en todas las líneas de emisión que son objeto de estudio, la señal correspondiente a los patrones con la matriz con presencia de lantano es menos intensa que aquella correspondiente a los patrones con una matriz compuesta únicamente de sílice. Así, en la muestra, teniendo en cuenta las características que esta posee, es posible prever la baja intensidad de las señales. También es necesario indicar que en la línea de emisión de 412,9 nm, hay otra presente a 412,3, que corresponde al lantano según el NIST, y que, debido a su forma, no va a presentar problemas en el análisis cuantitativo.

### 3.5 Cuantificación de la muestra proporcionada

Según lo especificado en el procedimiento experimental descrito en el apartado 2.4.6, los resultados obtenidos en la determinación de europio en la muestra se registran en las longitudes de onda empleadas para el estudio analítico. Son tomado pues medidas en cinco puntos diferentes de la recta de calibrado y de la muestra. Según lo que ha sido observado en los estudios comparativos y, a pesar de la escasa cantidad de muestra, se decide utilizar atmósfera de argón, debido a la mayor intensidad de la señal en estas condiciones. Las muestras y patrones están en forma de polvo.

Una optimización previa de la energía indica que la energía óptima para la realización del disparo es de 25mJ. Cada uno de los patrones se ha disparado veinte veces; la muestra, debido a su escasa cantidad, sólo se ha podido disparar ocho veces. Los resultados, después de una sustracción de línea base y la ponderación de la recta, se adjuntan en la Tabla 10:

**Tabla 10.** Resultados obtenidos en la determinación de europio en las muestras posodad mediante LIBS

<b>λ (nm)</b>	<b>Ecuación</b>	<b>Límite de detección (%)</b>	<b>Límite de cuantificación (%)</b>	<b>Contenido (%)</b>
<b>381,9</b>	$y= 49,56x + 13,849$	0,06	0,21	$0,97 \pm 0,08$
<b>393</b>	$y= 257,17x + 75,09$	0,08	0,30	$0,81 \pm 0,15$
<b>397,1</b>	$y= 149,73x + 46,50$	0,08	0,29	$0,72 \pm 0,11$
<b>412,9</b>	$y= 195,3x + 64,488$	0,09	0,31	$0,43 \pm 0,05$
<b>420,4</b>	$y= 74,649x + 11,623$	0,03	0,09	$0,58 \pm 0,04$

Después de la obtención de las medidas, se realiza el promedio de ellas, con el cálculo de la incertidumbre asociada a la medida final en forma de intervalo de confianza. Se llega a la conclusión de que la muestra proporcionada tiene un  **$0,70 \pm 0,06$  %** de Europio en masa. Los resultados se ajustan al rango de cantidad de europio previsto por el ISQCH en la síntesis de la muestra.

## 4. Conclusiones

De acuerdo con los objetivos propuestos y los resultados obtenidos se obtienen las siguientes conclusiones generales:

1. En este trabajo se ha utilizado el sistema: LIBS con espectrómetro Ocean Optics y CCD, con cámara de muestra, donde se han optimizado la energía del pulso láser como parámetro instrumental, de acuerdo a la relación señal/ruido más favorable, para cada uno de los estudios comparativos y la cuantificación. Para esta última, se ha observado que la mejor energía de pulso es de 25 mJ.

2. Se han caracterizado las líneas espectrales del europio utilizando la base de datos NIST. Las de mayor interés analítico son:

- 381,9 nanómetros
- 393 nanómetros
- 397,1 nanómetros
- 412,9 nanómetros
- 420,4 nanómetros

3. Se han obtenido las distintas curvas de calibrado utilizando pellets y polvos para la preparación de los patrones, realizando unos estudios de comparación de las mismas y observando, por tanto, que las diferencias no eran significativas.

4. Se ha demostrado que realizar la ablación en medio inerte aumenta considerablemente la señal de emisión del europio.

5. Se ha demostrado la aplicabilidad de la metodología aplicada en una muestra real de lantánidos, obteniendo un resultado próximo al proporcionado por el ISQCH (grupo de Química Inorgánica Aplicada, Facultad de Ciencias). El contenido es: **0,70 ± 0,06% de Eu.**

## 5. Bibliografía

1. M. Bertolotti en *Lasers and Masers: an historical approach, 2<sup>nd</sup> Edition*, CRC Press, Boca Raton, **2015**, pp. 87–163.
2. A.L. Schalow, H.C. Townes, *Phys. Rev.* **1958**, 112, 1940-1949.
3. A.L. Schalow et al. *United States Patent Office*. **1958**. Número de patente 2929992
4. T.H. Mainman, *Nature (London, UK)*. **1960**, 187, 493-494.
5. E. Snitzer, *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 12, 444-449
6. W.R. Benett, J.R. Etal. *United States Patent Office*. **1960**. Número de patente 3149290
7. F.P. Schäfer en *Dye Lasers*, Springer, Göttingen, **1989**, pp. 5-66.
8. J.J. Erwing, C.A. Brau, *Appl. Phys. Lett.* **1975**, 27, pp 350-352
9. I. Arias Tobilina en *El láser: la luz de nuestro tiempo*, (Ed: B. Alonso Fernández, R. Borrego Varillas, C. Hernández García, J.A. Pérez Hernández, C. Romero Vázquez), Prensas de la Universidad de Salamanca, Salamanca, **2010**, pp. 23-37.
10. J.J. Zayowski, P.L. Kelley, *Laser Phys.*, **2007**, pp 1029-1063
11. A.W. Mizolek, V. Palleschi, I. Schester en *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: fundamentals and applications*, Cambridge, Nueva York, **2010**, pp. 17-36.
12. R.J Lasheras, *Tesis doctoral*, Universidad de Zaragoza, **2007**.
13. A. Marín Roldán, *Tesis doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, **2017**.
14. M. Na'es et al., *J. Cult. Herit.*, **2013**, 14, pp. 261-269
15. M.A. Kasem, R.E. Russo, M.A. Harith, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2011**, 26, pp. 1733–1739
16. A. El-Hussein, A.K. Kassem, H. Ismail, M.A. Harith, *Talanta*, **2010**, 82, pp. 495–501
17. J. Hermann et al., *Spectrochim. Acta, Part B*, **2010**, 65, pp. 727-733 18. Y. Lee et al., *App. Spec.* **2014**, 68, pp. 198-212
19. I.H. Boyaci et al., *Spectrochim. Acta, Part B*, **2016**, 124, pp. 74-78
20. C. Aragón, J.A. Aguilera, J. Campos, *App. Spec.*, **1993**, 47, pp. 606-608
21. R.J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, J. Anzano, *Polym. Testing.*, **2010**, 29, pp. 1057-1064
22. R.J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, J. Anzano, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2013**, 82, pp. 65-70
23. H. Suyanto et al., *J. Phys: Conf. Ser.*, **2017**, 817, pp. 1-6
24. D. Menut et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2006**, 932, pp. 1-6
25. K.E. Washburn, M. Sandor, Y. Cheng, *J. Magn. Reson.*, **2017**, 275, pp. 80-85
26. N.N. Greenwood, A. Earnshaw en *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1998**, pp. 1227-1250.
27. S. Cotton en *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, Chichester, **2006**, pp. 35-107.
28. N.N. Greenwood, A. Earnshaw en *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1998**, pp. 1227-1250.
29. A.I. Busev, V.G. Tiptsova, V.M. Ivanov en *Analytical Chemistry of Rare Elements*, MIR, Moscú, **1978**, pp. 101-110.
30. M. Reza Ganjali et al. en *Lanthanides Series Determination by various Analytical Methods*, Elsevier, Amsterdam, **2016**
31. U. Lindler et al, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405, pp. 1865-1873
32. J.A. Gásquez, *Talanta*, **2005**, 67, pp. 824-828
33. S. Maind et al., *Sci. Jus.*, **2008**, 48, pp. 61-66

34. Y. Zhang et al., *J. Chem. Soc. Pak.*, **2013**, 35, pp. 1298-1303
35. K. Janssens et al., *Frenesius J. Anal. Chem.*, **1999**, 363, pp. 413-420
36. T. Ishizuka, *Anal. Chem.*, **1973**, 45, pp. 538-541
37. T.X. Puhoc, P. Wang, D. McIntyre, *Fuel*, **2016**, 163, pp. 129-132
38. A.F.M.Y. Haider, *Opt. Las. Tech.*, **2011**, 43, pp. 45-49
39. E.C. Jung et al., *Spectrochim. Acta, Part B.*, **2011**, 66, pp. 761-764
40. S.K. Aggarwal, D. Alamelu, A. Sarkar, *Talanta*, **2008**, 77, pp. 256-261
41. J. Del Valle, J. Berges, M. Escudero, R.J. Lasheras, J.J. Monge, M. Laguna y J. Anzano, *Metals and Water*, **2017**, OC-16





